

N^o D'ORDRE

99

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(MENTION CHIMIE MINÉRALE)

PAR

Ernesto MATIZ UMANA

Docteur en Pharmacie

1^{re} THÈSE. — SUR LE RÔLE DE L'EAU DANS L'ACTION DU CHLORE
SUR L'OXYDE DE CALCIUM

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Octobre 1939, devant la Commission d'Examen

MM. LEMARCHANDS, *Président.*
DCEUVRE, *Examinateur.*
AUMÉRAS —

LYON
BOSC Frères M. & L. RIOU
IMPRIMEURS-ÉDITEURS
42, Quai Gailleton, 42

1939



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552413_0057

N° D'ORDRE

99

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON
(MENTION CHIMIE MINÉRALE)

PAR

Ernesto MATIZ UMANA

Docteur en Pharmacie

1^{re} THÈSE. — SUR LE RÔLE DE L'EAU DANS L'ACTION DU CHLORE
SUR L'OXYDE DE CALCIUM

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le Octobre 1939, devant la Commission d'Examen

MM. LEMARCHANDS, *Président.*

DŒUVRE, *Examineur.*

AUMÉRAS —

LYON

BOSC Frères M. & L. RIOU

IMPRIMEURS-ÉDITEURS

42, Quai Gailleton, 42

1939

UNIVERSITÉ DE LYON - FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. DOUIN, *, ☿, ☿ I., *Botanique.*

Assesseur

M. VANEY, *, ☿ I., ☿.

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON, *, ☿, ☿ I., ☿.

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT, C. *, ☿ I.
RIGOLLOT, *, ☿ I.
COUTURIER, *, ☿ I., ☿.

Professeurs

MM. MEUNIER, O. *, ☿ I., *Chimie industrielle.*
SIRE, *, ☿ I., ☿, *Mécanique rationnelle et appliquée.*
CARDOT, *, ☿ I., *Physiologie générale.*
LOCQUIN, *, ☿ I., *Chimie générale.*
LONGCHAMBON, *, ☿, ☿ I., ☿, *Minéralogie.*
DOUIN, *, ☿, ☿ I., *Botanique.*
DÉJARDIN, *, ☿ I., *Physique générale.*
SOLLAUD, ☿ I., *Zoologie.*
THIBAUD, ☿ A., *Physique expérimentale.*
LEMARCHANDS, *, ☿ I., *Chimie minérale.*
EYRAUD, ☿ I., *Calcul différentiel et intégral.*
THORAL, *Géologie.*
FROMAGEOT, ☿ A., *Chimie biologique.*
AUMÉRAS, ☿ A., *Chimie physique.*

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. DŒUVRE, ☿ I., *Chimie organique.*
PRETTRE, *Chimie minérale.*
KÜHNER, *Botanique.*
M^{me} DUBREIL-JACOTIN, *Mathématiques.*
MM. BERNARD, *Zoologie.*
LAVAL, *Minéralogie.*

Maître de conférences adjoint

M. BONNET, *, ☿ I., *Zoologie générale et agricole.*

Chargés de cours complémentaires

M^{lle} BACHRACH, ☿ I., *Physiologie.*
MM. DUFAY, *Astronomie et Physique supérieure.*
VIRET, ☿ I., *Etude des roches.*
RANSON, *Géométrie supérieure.*
TRONCHET, ☿, *Botanique.*
MAYET, *, ☿ I., ☿, *Anthropologie.*
PELOSSE, ☿ I., *Sériciculture.*
DARESTE DE LA CHAVANNE, ☿ I., *Géographie physique.*
SEYEWETZ, *, ☿ I., *Matières colorantes artificielles.*
COLONGE, ☿ A., *Chimie générale.*

Secrétaire

M. ROUX, ☿ A.



A MON PERE

A MA MERE

En témoignage de ma profonde affection et d'infinie reconnaissance.

A MON MAÎTRE

LE PROFESSEUR LEMARCHANDS

Professeur à la Faculté des Sciences de Lyon

Témoignage de profond respect et de
vive reconnaissance.

AUX MIENS ET A MES AMIS

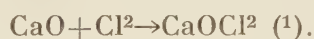
Sur le rôle de l'eau dans l'action du chlore sur l'oxyde de calcium

INTRODUCTION

Dans la pratique courante, la préparation du chlorure de chaux nécessite l'action du chlore sur l'oxyde de calcium hydraté. Pour obtenir une fixation rapide et aussi complète que possible, les chimistes industriels ont montré qu'on devait utiliser un oxyde de calcium (chaux vive) complètement hydraté, sous forme de CaOH^2 (chaux éteinte) contenant en outre un excès de 4 à 5 % d'eau environ, ce qui revient à utiliser une substance contenant 30 % environ d'eau.

Cette substance doit être mise en contact avec du chlore dilué pour éviter une chloruration trop rapide qui chaufferait le corps obtenu en le transformant partiellement ou complètement en un mélange de chlorure et de chlorate de calcium.

La théorie prévoit par contre que le système CaO et Cl^2 , oxyde de calcium pur et chlore pur, est susceptible d'une évolution spontanée, conduisant au composé d'addition CaOCl^2 d'après l'équation



Il existe en effet une affinité entre les oxydes basiques et les métalloïdes, ainsi que le démontrent les travaux accom-

plis sous la direction de M. le Professeur Lemarchands, par Mlle D. Saunier (1¹) et M. P. Pierron (2²). La chaux (oxyde basique) a de l'affinité pour le métalloïde qu'est le chlore.

Somme toute, au point de vue thermodynamique, la possibilité de l'action représentée par l'équation (1¹) ne fait aucun doute : l'oxyde de calcium mis en présence de chlore doit s'unir activement avec lui pour fournir le sel CaOCl_2 .

En fait, il n'en est rien. Si l'on tente l'expérience, on n'observe aucune réaction apparente : le chlore sec reste au contact de l'oxyde de calcium anhydre, sans agir et l'atmosphère gazeuse garde indéfiniment la couleur du chlore.

Mais si dans le système ainsi formé, on laisse tomber deux ou trois gouttes d'eau, on observe une disparition instantanée du chlore avec production d'une vive réaction marquée souvent par élévation de température, au point où est tombée l'eau. Il a donc suffi de quelques gouttes d'eau pour orienter la réaction telle que la théorie le prévoyait.

Pourquoi le système CaOCl_2 reste-t-il sans agir et se transforme-t-il instantanément en présence de l'eau ?

Quel est le rôle de l'eau dans la réaction ?

C'est cette double question qui m'a été posée comme première partie de sujet de thèse car M. le Professeur Lemarchands, et que j'ai étudiée et résolue dans les pages qui suivent.

Pour compléter ma démonstration, dans une deuxième partie j'ai fait l'étude de l'action du chlore sur le carbo-

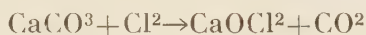
(1) Mlle D. Saunier : Thèse Doctorat ès-Sciences physiques, Lyon, 1939.

(2) MM. Lemarchands et Pierron : *B. S. C.*, 5^e série, t. 4, II, 1937.

nate de calcium précipité. En effet, cette réaction est parallèle à celle de la chaux hydratée sur le chlore. Sa démonstration venait donc étayer les résultats de ma première étude.

On a affirmé jusqu'ici que le chlore n'avait aucune action sur le carbonate de calcium sec, qu'il ne pouvait donc pas se former de chlorure de chaux.

J'ai donc entrepris l'examen expérimental de la transformation :



Pour essayer de déterminer la chaleur de formation du chlorure de chaux et pour confirmer les résultats de la première partie.

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de chimie de la Faculté des Sciences de Lyon.

Je tiens à remercier ici M. le Professeur Lemarchands pour l'intérêt qu'il a bien voulu témoigner à mon travail. Ses conseils dévoués me furent toujours précieux et m'encouragèrent dans ma tâche. Je garderai de son amabilité un fidèle souvenir.

Je remercie aussi tous ceux qui se sont intéressés à ce travail, et la France où j'ai toujours trouvé un accueil si bienveillant.

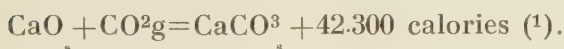
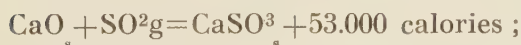
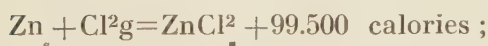
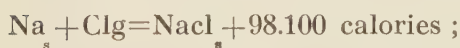
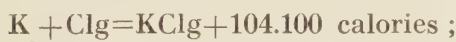
CHAPITRE PREMIER

PHENOMENES D'INERTIE CHIMIQUE

I. — GENERALITES CONSIDERATIONS THERMOCHIMIQUES

Nous pouvons connaître avec beaucoup de certitude dans quel sens une réaction s'effectuera lorsqu'elle est loin des conditions d'équilibre, sachant la chaleur de formation des corps. Le principe du travail maximum nous indique que ce sens correspond à la plus grande quantité de chaleur dégagée.

Ainsi, connaissant la chaleur de formation des corps composant le système initial, et faisant leur somme (Ci), celles des corps du système final et leur somme (Cf), nous pouvons calculer par la différence de Cf-Ci la chaleur de réaction. Si cette différence est positive, la transformation est possible. C'est ainsi que les réactions suivantes mettent en jeu à partir des corps purs :



(1) Inertie chimique et catalyse hétérogène (M. Lemarchands).

Mais s'il y a des corps dont la mise en contact a température ordinaire donne lieu à une vive réaction accompagnée d'un dégagement considérable de chaleur, d'autres ne semblent pas se conformer à cette loi. On a alors cherché la cause de cette différence de comportement, et c'est ainsi que l'on s'est trouvé en présence de l'inertie chimique.

L'inertie chimique est le phénomène qui empêche deux corps actifs, mis en contact, de réagir¹ selon les lois thermodynamiques.

De nombreuses expériences confirment ce phénomène : du sodium peut être gardé indéfiniment dans une atmosphère de chlore, sans qu'il soit attaqué. Gauthier et Charpy (1) mirent des fils métalliques de même dimension au contact de brome desséché, la durée du contact variant de huit jours à quatre mois, dans l'obscurité et à la température ordinaire. Ils obtinrent les résultats suivants :

Métaux	Diminution de p. % à 15° en 4 mois
Magnésium	0
Zinc	0
Fer	0,740
Cuivre	3,241
Argent	0,673

Ils firent aussi des expériences avec le chlore et obtinrent des résultats semblables — sauf pour l'aluminium. On peut conclure que la plupart des métaux sont à peine attaqués par le chlore et le brome sec, à la température ordinaire. Ici, comme dans le cas du sodium et du chlore,

(1) Gauthier et G. Charpy, *C. R. Acad. Sc.*, 1891, t. 113, p. 597.

on se trouve en présence du phénomène d'inertie chimique.

II. — CAUSES DE L'INERTIE CHIMIQUE

Une réaction chimique ne peut se produire que si un contact est réalisé entre les corps à combiner. Si l'on supprime ce contact, la réaction s'annule. Si le chlore et le sodium ne donnent aucune réaction, c'est que le contact n'existe pas entre le gaz et le solide.

Mais si l'on plonge ce dernier, après l'avoir chauffé à une température suffisante, dans un bon vide, ce solide, refroidi et mis en présence d'un gaz, l'adsorbe énergiquement, avec une élévation considérable de température. Cette adsorption correspond à la formation d'une couche de gaz extrêmement condensé à la surface du solide. C'est une accumulation prodigieuse de molécules gazeuses, telles, selon Williams, que le gaz serait non seulement liquéfié, mais encore comprimé sous plusieurs milliers de kilogrammes. L'adsorption diminue quand la température croît et en pratique, elle ne s'exerce plus au-dessus de 800 degrés. Le contact entre le gaz et le solide est alors supprimé. Il y a eu cependant réaction du gaz et du solide, mais seulement avec la couche externe de celui-ci, et le produit résultant de cette action périphérique forme autour du solide une couche très mince, un « film ».

La température vient alors jouer un rôle essentiel, car, suivant son intensité, plusieurs cas peuvent se présenter :

a) Une très forte température au-dessus de 800° détruit l'inertie, mais elle présente des inconvénients que nous étudierons plus loin.

b) La température atteinte par les corps (élévation cor-

relative au dégagement de chaleur dû à l'absorption et au départ de la réaction) est suffisante pour porter les produits formés à l'état de vapeur. Rien alors ne s'oppose au contact du gaz et du solide. La température est constamment abaissée par pertes dues au rayonnement et à la volatilisation du film, l'adsorption n'est pas empêchée et il n'y a pas d'inertie, car la surface du solide est constamment ramenée à un niveau tel que l'adsorption continue.

c) La température atteinte par les corps n'est pas suffisante pour porter les produits de la réaction à l'état de vapeurs. Le produit de réaction va former une couche protectrice du solide, qui empêchera les nouvelles molécules de gaz qui voudront réagir d'entrer en contact avec le solide.

Cette couche peut être imperméable et alors il y aura arrêt total de la réaction, c'est-à-dire inertie chimique parfaite. Ou bien cette couche laissera diffuser le gaz et la réaction s'en trouvera très ralentie.

En résumé, l'inertie chimique présentée par deux corps actifs dont l'un est solide et l'autre gazeux est due à ce que la chaleur mise en jeu lors d'une attaque extrêmement superficielle du solide, supprime l'adsorption, c'est-à-dire le contact entre les deux corps.

L'impossibilité de la réaction s'en suit. Cette impossibilité sera définitive si le film formé est imperméable au gaz, passagère et périodique s'il est perméable.

Enfin la réaction ne présentera pas d'inertie chimique, si le corps qui en résulte a un point d'ébullition suffisamment bas pour que la chaleur mise en jeu puisse le vaporiser.

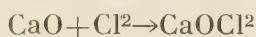
En tenant compte de ces considérations, nous allons tâcher d'expliquer l'action du chlore sur l'oxyde de calcium.

Depuis longtemps on a observé qu'aucune réaction ne se

produisait lorsque l'on mettait ces deux corps en présence, mais l'on n'a pas donné jusqu'ici d'explication à ce phénomène. Or, il semble bien qu'il soit déterminé par l'inertie chimique.

III. — INERTIE CHIMIQUE DANS LE CAS DE $\text{CaO} + \text{Cl}^2$

L'étude thermodynamique de la réaction :



montre qu'elle s'effectuerait avec un dégagement de 27.000 calories (1). Il suffira donc de mettre CaO et Cl^2 en présence, pour que celle-ci s'opère spontanément dans le sens indiqué.

Or, l'expérience montre que l'oxyde de calcium et le chlore absolument secs ne peuvent entrer en réaction, ni aux basses températures (au-dessous de 0 degré), ni aux températures supérieures, aussi longtemps que l'on laissera ces corps dans les mêmes conditions.

Notons que le solide aura forcément adsorbé des molécules d'air qui protégeront dans un état d'extrême condensation sa surface libre. Il faut donc, pour que le gaz puisse agir, puisse rencontrer le solide, supprimer cet obstacle.

Dans ce but on calcine le carbonate précipité à 1.100° , l'oxyde ainsi obtenu est soumis pendant plusieurs heures à un vide de 1 à 3 mm. de mercure. Après refroidissement dans ce vide on le place dans une ampoule que l'on remplit de chlore. On peut les laisser en contact pendant plusieurs jours. L'expérience terminée, on constate que la masse de chlore fixée est nulle. Aucune réaction ne semble donc s'être produite.

Cependant, si nous prenons la chaux ainsi traitée et

(1) *International Critical Tables.*

si nous laissons tomber quelques grains dans une solution acide de iodure de potassium, les grains se colorent rapidement en rouge, et si nous ajoutons quelques gouttes d'une solution d'amidon, les grains prennent alors une coloration bleue. L'iode mis en liberté sur la superficie des grains prouve que le chlore attaque cette superficie. Mais il ne s'est formé qu'un film périphérique de chlorure de chaux ; celui-ci correspond à l'augmentation infime en poids du produit.

Cette couche est imperméable aux gaz, et nous tombons dans le cas précédemment expliqué. Le gaz ne pouvant pas se diffuser, il y a un arrêt total de la réaction. D'autre part, la température atteinte par les corps est insuffisante pour détruire le film, c'est-à-dire pour porter le chlorure de chaux à l'état de vapeurs. Celui-ci demeurera donc, faisant parois et empêchant les nouvelles molécules de chlore d'entrer en contact avec l'oxyde de calcium. L'inertie chimique est totale, voilà pourquoi, aussi longtemps que l'on laissera ces corps en contact, il ne se produira aucune réaction.

Ayant exposé les causes de l'inertie chimique et démontré son importance dans le cas de l'oxyde de calcium, nous voyons quel intérêt il y a à la combattre.

Jusqu'ici, deux principaux moyens sont employés : l'élévation de température et action de l'eau.

Ces moyens ne servent que pour un certain nombre de cas définis. Le plus souvent en effet, en voulant détruire l'inertie chimique, on détruit en même temps le produit.

a) *L'élévation de température.*

On peut dans certains cas avoir recours à l'élévation de température, elle aura pour effet d'augmenter la tension de vapeur du métal et du corps formant « film ». Mais il

n'est pas toujours possible d'avoir recours à cette méthode, car la réaction est alors d'un tout autre ordre. Au lieu d'observer l'action du métalloïde chlore sur la chaux, on observe celle du chlore (oxydant) sur l'oxyde de calcium (corps neutre). L'oxygène est déplacé par le chlore suivant l'équation :



b) *Action de l'eau.*

Dans d'autres cas, on a recours à l'action de l'eau pour détruire l'inertie chimique.

L'eau dissolvant le film permettrait l'attaque continue du produit.

Nous avons fait passer du chlore parfaitement sec dans un tube contenant de l'oxyde de calcium récemment calciné, nous l'avons laissé plusieurs jours hermétiquement fermé, au contact du chlore.

On ne remarqua aucun changement. Nous laissâmes tomber quelques gouttes d'eau dans le tube, et aussitôt une réaction se produisit : l'atmosphère de chlore disparut et le gaz fut complètement absorbé par la chaux, avec dégagement de chaleur. L'inertie chimique, seul obstacle, cesse.

Nous pouvons donc conclure, que le rôle de l'eau est de faire cesser l'inertie chimique et permet ainsi la formation du chlorure de chaux.

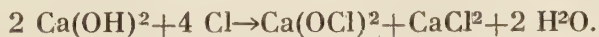
CHAPITRE II

ETUDE DE LA CONSTITUTION ET FORMATION DU CHLORURE DE CHAUX

Avant d'entrer dans l'étude de l'action et du rôle de l'eau dans la réaction de formation du chlorure de chaux, il sera utile d'exposer brièvement les questions si discutées, relatives à sa constitution et à sa formation. Nous donnerons aussi un aperçu sur les dernières méthodes industrielles de préparation.

On a presque toujours considéré que la composition du chlorure de chaux correspond à une combinaison directe de chaux et de chlore, de formule CaOCl^2 .

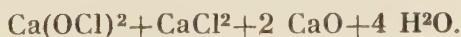
Vers 1835, Balard affirma que le chlorure de chaux était un mélange d'hypochlorite de calcium, de chlorure de calcium et de chaux en excès, conformément à l'équation :



Cette formule s'est implantée pour des longues années, n'existant aucune méthode d'isoler et d'identifier le produit, ni de l'obtenir exempt de chaux.

Aussi vers 1880 ont été entrepris de nouveaux travaux, à la suite desquels ont lieu des discussions et des polémiques animées.

Frésenius attribue au chlorure de chaux la composition :



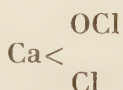
Kolb préfère la formule :



Stahlschmid défend la formule :



Lunge, qui a entrepris avec ses nombreux élèves une étude approfondie du chlorure de chaux, soutient, en se basant sur de nombreuses expériences, que la composition du chlorure de chaux ne doit s'éloigner beaucoup de :



formule déjà proposée par Olding. Lunge déclare donc que le chlorure de chaux est l'hydrate d'un composé de cette constitution, soit $2 \text{ Ca}(\text{OCl})\text{Cl} \cdot \text{H}^2\text{O}$. Pour expliquer la présence de chaux libre, il suppose que, durant la réaction, le chlorure de chaux recouvre les particules de chaux et empêche une attaque complète de celle-ci.

D'autre part, Ditz déduit de ses nombreux essais que la chaux supposée libre par Lunge entre en combinaison avec CaOCl^2 en formant un composé basique de formule $\text{CaO} \cdot \text{CaOCl}^2 \cdot \text{H}^2\text{O}$.

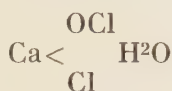
Winteler pense qu'il se formerait en premier lieu, par réaction entre le chlore et l'eau, l'acide hypochloreux et l'acide chlorhydrique :



et ces acides formeraient avec la chaux un mélange indéterminé, qui empêche le chlorure de chaux d'avoir une composition définie.

Enfin, en 1926, le chimiste japonais Shuishire Ochi a prouvé par une étude de grande précision qu'il faut attri-

buer au chlorure de chaux la formule indiquée par Olding et complétée par Lunge, soit :



Il a constaté au microscope l'existence, à côté d'une modification cristalline, une forme amorphe.

Mais dans des conditions de cristallisation adéquates, la majeure partie du chlorure de chaux prend la forme cristalline, sous laquelle il est plus stable qu'à l'état amorphe.

Aujourd'hui, la formule présentée par Olding est admise et acceptée, car c'est elle qui correspond le mieux aux travaux que l'on a fait depuis sur le chlorure de chaux.

METHODES INDUSTRIELLES DE PREPARATION DU CHLORURE DE CHAUX

Nombreuses sont les méthodes que l'on emploie pour la fabrication industrielle du chlorure de chaux. Le procédé Backman, entre autres, a été adopté par diverses usines européennes, et en particulier par des entreprises françaises, telles que la Société de Saint-Gobain, la Société d'Electro-Chimie, la Société Industrielle des Produits Chimiques, etc.

Il me semble intéressant de donner ici une rapide description de cette fabrication.

Le procédé Backman consiste en principe à faire descendre la chaux hydratée, au moyen de rateaux rotatifs, sur une série de plateaux superposés à l'encontre d'un courant de chlore. Les chambres de chlorurations ainsi comprises sont en ciment armé, de section carrée, et ont des fenêtres qui constituent autant de voies d'accès que de soupapes de

sécurité, en cas d'explosion qui pourrait se produire par suite de la présence d'hydrogène, dans le chlore électrolytique. Les rateaux sont en fer spécialement traité et tournent lentement autour d'un axe. La chaux est amenée automatiquement par un dispositif d'alimentation qui la prend dans le silo et la dépose sur les plateaux supérieurs. Le produit final est recueilli dans un silo placé au-dessous de l'appareil.

L'appareil fonctionne pendant la nuit et on vide au cours de la journée le chlorure de chaux formé. L'absorption du chlore est très complète ; les gaz de sortie sentent à peine.

Ce procédé permet d'obtenir un produit plus riche en chlore actif que celui des chambres de chloruration usuelles, puisqu'il contient 36-38 % de chlore. Une unité fournit par 24 heures 2,5 à 3,5 tonnes de chlorure de chaux. Les autres procédés tels que ceux de Mathisson, Alkali, Works, suivent le même principe.

Cependant, je citerai encore une méthode toute nouvelle de fabrication du chlorure de chaux, employée surtout en Italie. Elle permet d'obtenir un produit avec la plus forte teneur en chlore connue jusqu'ici (1). D'autre part, la manière d'opérer ressemble beaucoup à une de celles qu'a étudiée Mlle Saunier dans sa thèse.

Dans les procédés décrits, la réaction a lieu entre la chaux et le chlore, c'est-à-dire dans un système hétérogène entre un corps solide pulvérulent et un gaz, et ne peut que difficilement être conduit de manière à ce que l'attaque soit uniforme, complète, et que la température soit maintenue au niveau désiré. Or, cette même réaction se produit dans des conditions idéales lorsqu'on opère la chloru-

(1) *Rev. des Prod. Chim.*, n° 16, du 31 août 1930, p. 425.

ration en présence d'un liquide organique, tel que le tétrachlorure de carbone, qui, tout en étant un solvant du chlore, est entièrement inerte, vis-à-vis de la chaux et du chlorure de chaux.

Dans un tel liquide, les particules de chaux finement divisées, maintenues en suspension grâce à une agitation continue, offrent toute leur surface active à l'attaque du chlore. Le liquide inerte absorbe la chaleur de réaction et il la répartit sur les particules de chaux et de chlorure de chaux en cours de formation, de sorte que ceux-ci prennent la température du liquide, température que l'on peut régler à volonté de l'extérieur de l'appareil. Le produit ainsi obtenu, débarrassé du tétrachlorure de carbone, par distillation sous le vide, diffère beaucoup du chlorure de chaux ordinaire, préparé par d'autres procédés.

Lorsqu'on a accompli la chloruration de la chaux éteinte, en présence de tétrachlorure de carbone, à des températures supérieures à 40° C., le tout se transforme en un amas floconneux épais. En refroidissant cette bouillie au-dessous de 20° C., on observe que le chlorure de chaux floconneux commence à se transformer en une masse de petits cristaux, et la bouillie, au début épaisse, se fluidifie. Il suffit alors de chasser le tétrachlorure de carbone par dessiccation sous vide, pour obtenir le chlorure de chaux cristallisé, et ceci en cristaux visibles à l'œil nu.

Ce chlorure de chaux cristallisé, à haute teneur en chlore actif, possède non seulement des propriétés physiques autres que le chlorure de chaux ordinaire, mais il est aussi plus stable et se dissout plus rapidement dans l'eau.

Si, par contre, la réaction conduite au-dessus de 40° C. étant terminée, on chasse rapidement le tétrachlorure de carbone, sans refroidir, on obtient le chlorure de chaux à

l'état amorphe, d'une stabilité moindre et aussi moins soluble dans l'eau que le produit cristallisé.

Un facteur qui joue aussi son importance, est le degré de finesse de la chaux hydratée. Par un broyage humide avec du tétrachlorure de carbone, on obtient la chaux à l'état de division beaucoup plus poussée que par n'importe quelle méthode de broyage à sec. Or, le taux de chlore actif augmente proportionnellement avec le degré de finesse de la chaux hydratée, c'est-à-dire la teneur en chlore actif est fonction directe de la surface active de la chaux, comme le montre le tableau suivant :

Etat de division de la chaux			Taux maximum de chlore actif
Non broyée			36,1 %
Broyée avec CCl_4 pendant 1 heure.			36,9 %
—	—	2 heures	37,5 %
—	—	3 heures	38,2 %
—	—	4 heures	39,8 %
—	—	8 heures	42,6 %
—	—	12 heures	46,2 %

$\text{CaOCl}_2\text{H}_2\text{O}$ pur contient 48,9 % de Cl_2 actif.

CaOCl_2 cristallin, exempt d'eau, a une teneur en Cl_2 de 55,9 %.

Ces résultats indiquent nettement que pour une certaine qualité de chaux le taux du chlore actif dépend de la finesse des grains de cette chaux.

Enfin, le chlorure de chaux produit par la présente méthode contient de l'eau à l'état de combinaison $\text{Ca}(\text{OCl})_2\text{H}_2\text{O}$. Mais l'eau libre joue un rôle dans la conservation du chlorure de chaux : elle exercera une influence sur la stabilité du produit, qui se décompose plus rapide-

ment. Or, le chlorure de chaux cristallin est exempt d'eau libre, ce qui lui permet une conservation plus durable.

Il n'était pas facile de passer des recherches expérimentales à la fabrication du chlorure de chaux sur une échelle industrielle, étant donné la volatilité du tétrachlorure de carbone. Cependant, c'était le liquide parfait, excellent véhicule du chlore qu'il dissout très bien, tout en ne dissolvant ni le chlorure de chaux, ni la chaux. Ses constantes physiques, sa très petite chaleur d'évaporation, sa faible chaleur spécifique, sa courbe d'évaporation, sont particulièrement favorables à toutes opérations de distillation et de condensation.

Le principal problème était la récupération quasi totale du tétrachlorure de carbone. Ce problème a été résolu avec succès, et la méthode mise au point fonctionne couramment en Italie (1).

D'après Sarughi et Paolini (2), on introduit dans un cylindre rotatif un mélange de 1 partie de chaux éteinte avec 3 à 4 parties de tétrachlorure de carbone. Le cylindre rotatif est chargé de boulets qui broient le mélange pendant la réaction. Il est muni d'une enveloppe extérieure dans laquelle circule, selon le cas, l'eau froide ou l'eau chaude.

Ayant mis en rotation le cylindre, on fait arriver le chlore qui se dissout dans le tétrachlorure de carbone. La température est maintenue à 40-50° C. par circulation d'eau dans l'enveloppe. La réaction étant arrivée à son terme, on coupe l'arrivée du chlore, on refroidit la bouillie à 20° C. Dans ces conditions le chlorure de chaux cristallise. Le cylindre est alors mis en communication avec une pompe à vide. Le tétrachlorure de carbone distille, puis se con-

(1) *Societa Electrica ed Electromica del Caffaro.*

(2) Brevet français 654, 149 du 12 mai 1928.

dense par refroidissement dans un récupérateur où il est absorbé.

Enfin, le chlorure de chaux ainsi obtenu possède des caractéristiques qui le diffèrent des produits ordinaires :

1° Titre élevé et constant (35 à 40 %) de chlore actif, dans toute la masse, dans une contrée quelconque et dans un climat quelconque.

2° La plus grande stabilité au cours de la conservation, et ceci à des températures atteignant 50-80° C.

3° Absence de l'odeur piquante du chlore.

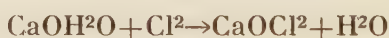
4° Solubilité rapide et grande dans l'eau.

5° Hygroscopicité moindre que celle du produit ordinaire.

6° Poudre blanche, fine, homogène, sans grumeaux, ne se tasse pas dans les récipients dans lesquels il est conservé.

J'observerai en terminant :

1° Que l'action du Cl^2 sur CaOH^2 en suspension dans CCl^4 permet d'opérer à une température réglable, généralement maintenue basse qui, par conséquent, dirigera l'action du chlore sur la chaux vers la réaction plus exothermique :



et non pas vers la transformation :



2° L'absence d'odeur piquante du Cl^2 du produit obtenu plaide en faveur de la formation d'un sel dans lequel les affinités de la chaux et du Cl^2 se sont neutralisées, tandis que le mélange CaClO^2 et CaCl^2 aurait l'odeur de ClOH ou Cl^2O , l'hypochlorite étant peu stable et hydrolysable.

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ACTION ET DU ROLE DE L'EAU DANS LA REACTION :



Nous avons démontré que la chaux parfaitement anhydre ne réagissait pas au passage du chlore pur et sec, et nous avons expliqué par l'inertie chimique les causes de ce phénomène. Aussi, tous ceux qui ont étudié le chlorure de chaux conseillent d'employer un excès d'eau pour sa préparation. Afin d'obtenir les meilleurs résultats, 3 à 4 % d'eau en plus de CaOH^2 , qui en renferme 24, 33 % sont nécessaires. Dans l'industrie on emploie une chaux contenant un total variant de 27 à 30 % d'eau. *

Nous avons admis que l'eau faisait disparaître l'inertie chimique, mais nous ne savons pas comment elle agit. Aussi j'ai voulu me rendre compte du rôle exact de l'eau *et savoir en particulier quelle était la proportion minimum nécessaire pour que la fixation du chlore ait lieu*. Dans ce but, j'ai d'abord fait une étude sur l'hydratation de l'oxyde de calcium, puis sur sa chloruration, une fois hydraté.

I. — HYDRATATION DE LA CHAUX

Je me suis servi de carbonate de calcium sous forme de marbre blanc. Finement trituré, celui-ci est placé dans une capsule de platine et calciné dans un four à 1.200° C.

jusqu'à poids constant ; l'opération demande 5 à 6 heures. On le laisse refroidir dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, où on le conserve par la suite.

De cette chaux parfaitement anhydre, j'ai pesé plusieurs échantillons de 5 grammes, que j'ai placés sur un cristalliseur rempli d'eau, et le tout sous une cloche où nous avons fait le vide. La chaux anhydre se trouve donc dans une atmosphère saturée d'humidité. Elle l'absorbe.

Voici les résultats obtenus :

Expérience N°	Poids de CaO	Temps d'hydr. en heures	Augmentation de poids	Pour % d'eau absorb.
1	5	1	0,086	5,34
2	5	3	0,135	8,40
3	5	5	0,200	12,45
4	5	7	0,290	18,04
5	5	24	0,466	29,00
6	5	30	0,777	48,34
7	5	32	0,838	52,26
8	5	49	1,014	63,08
9	5	56	1,119	68,40
10	5	72	1,408	87,60
11	5	120	2,689	167,32
12	5	123	2,749	171,06

Pour chaque cas, nous avons pris trois échantillons et fait la moyenne, les résultats sont très rapprochés.

L'hydratation se fait d'une façon régulière, comme le montre les résultats. Quoique la transformation soit très exothermique, la réaction dégageant 84.800 petites calories par molécule-gramme, l'oxyde de calcium n'absorbe que très lentement l'eau. L'augmentation de poids de 5 gr. d'oxyde qui passent à l'état hydroxyde pur est de 1 gr. 607. Or, en 30 heures il n'y a eu qu'une augmentation de

48,34 % (expérience n° 6), et si l'on veut hydrater complètement les 5 grammes, il faut environ 80 heures.

Dans les deux dernières expériences, en plus de la transformation complète, l'hydroxyde a absorbé 67 à 71 % d'eau en plus. Elle est plus fortement hydratée que celle employée dans l'industrie (30 à 40 %).

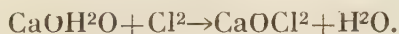
On peut obtenir des hydratations proportionnellement plus rapides en plaçant la chaux en couche très mince sur une plaque de verre par exemple, afin d'obtenir une plus grande superficie de contact du produit avec la vapeur d'eau. En effet, lorsque la couche superficielle s'hydrate, si le récipient est trop profond, la couche inférieure est difficilement atteinte. On a donc un produit qui n'est pas homogène, ce qui donnera des causes d'erreur dans la chloruration.

Je me suis surtout intéressé aux faibles hydratations, ne dépassant pas 68 %, afin de laisser de l'oxyde de calcium pur. Et c'est sur des chaux ainsi hydratées que j'ai procédé à la chloruration.

II. — ACTION DU CHLORE SUR LA CHAUX PARTIELLEMENT HYDRATÉE

a) *Examen théorique de cette action.*

Nous supposons que le chlore agit sur la chaux hydratée suivant l'équation :



Si l'on se base sur cette hypothèse, le chlore, en se fixant sur la chaux hydratée, chasserait l'eau. Celle-ci n'aurait donc aucune action directe. Cependant, comme elle per-

met la chloruration, c'est qu'elle agit comme catalyseur. Mais que devient l'eau ainsi libérée ? Nous pouvons supposer qu'elle est définitivement expulsée du produit : la réaction provoquant une assez forte élévation de température, l'eau pourrait être réduite à l'état de vapeur et chassée sous cette forme. Mais dans la chaux, dont nous connaissons l'hydratation, nous avons toujours laissé une quantité d'oxyde de calcium. L'eau libérée pourrait aussi hydrater une nouvelle quantité d'oxyde de calcium qui, sous forme d'hydrate, subirait à son tour l'action du chlore. La chaux serait ainsi hydratée et chlorurée graduellement, et tout le produit serait transformé en chlorure de chaux. On n'aurait besoin que d'une très petite quantité d'eau pour effectuer une chloruration complète du produit. La réaction terminée, l'eau serait chassée par évaporation.

C'est cette hypothèse que j'ai voulu vérifier dans mon travail expérimental.

b) *Etude expérimentale.* .

Dans cette partie de mon travail, j'ai rencontré des difficultés qui m'ont contraint à employer plusieurs méthodes entraînant la construction d'appareils dont j'indiquerai les schémas dans le cours de l'exposé.

J'ai d'abord employé du chlore produit à froid dans un ballon, par l'action de l'acide chlorhydrique sur le permanganate de potassium. Le gaz qui se dégagait était lavé et déshydraté dans des boules à acide sulfurique concentré, puis, afin de l'obtenir parfaitement sec, passé par un tube en verre de 0 m. 50 de diamètre contenant de l'anhydride phosphorique. C'était seulement alors que le chlore entra en contact avec un poids déterminé de chaux de degré d'hydratation connu, finement pulvérisée, et placée dans

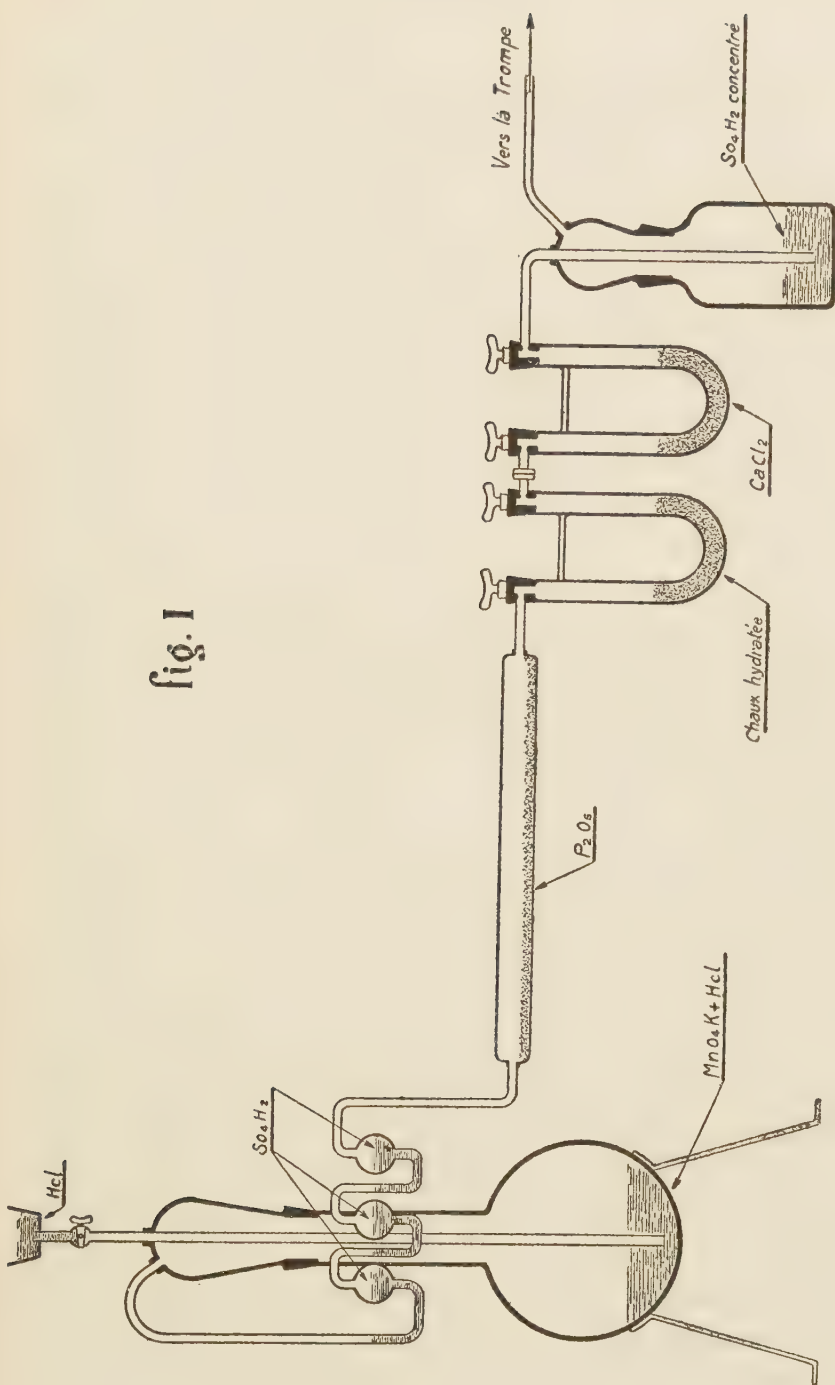


fig. I

un tube en U, communiquant d'un côté avec le tube à P^2O^5 , et de l'autre avec un deuxième tube en U, contenant du chlorure de calcium, fraîchement calciné. La rapidité du courant gazeux est contrôlée par un compte-bulles à SO^4H^2 , placé à la sortie du gaz (fig. 1).

Enfin j'ai placé une trompe à eau à l'extrémité de l'appareil pour établir à la fin de l'opération un courant d'air qui passera aussi sur le P^2O^5 et qui, l'opération terminée, chassera le chlore pouvant rester dans tout l'appareil, et en particulier dans les tubes en U.

Le poids du premier tube en U est connu, ainsi que la quantité de chaux hydratée mise à chlorurer. Le poids du tube à chlorure de calcium est aussi connu. C'est la différence de poids de ces tubes après le passage du chlore qui nous donnera les quantités de chlore fixé et d'eau chassée.

Lorsqu'on fait passer le courant de chlore, on observe, après quelques secondes, une élévation de température dans le tube contenant la chaux hydratée, cette élévation est progressive, elle parcourt le tube dans le sens du courant de chlore ; à mesure qu'elle augmente, on voit se condenser des gouttelettes d'eau sur la paroi du tube correspondant à la sortie du chlore, puis la température baisse et devient normale, et dès lors, quelle que soit la quantité de chlore qui passe, aucun changement ne se remarque dans les tubes. Après avoir fait circuler un courant d'air sec, on pèse les tubes, et l'on note les augmentations.

Il est aussi à remarquer un changement dans l'aspect physique du produit : la chaux faiblement hydratée se présente en poudre formée de grains excessivement fins, qui donnent au produit une grande mobilité ; à mesure que le chlore passe, les grains augmentent de volume et s'adhèrent fortement les uns aux autres. La poudre se

compactise à un tel point qu'elle forme un bloc impossible de retirer du tube en U.

Dans ces conditions, j'ai fait plusieurs expériences en variant les facteurs suivants : degré d'hydratation de la chaux, grosseurs des particules de chaux, rapidité du courant de chlore.

J'ai remarqué que la chaux absorbe le chlore d'autant mieux qu'elle est plus finement pulvérisée. L'élévation de température est en relation avec la quantité d'eau d'hydratation et la vitesse de passage du chlore. Aussi, les meilleurs résultats sont ceux obtenus par un passage lent du gaz. D'autant plus qu'une forte élévation de température décompose le chlorure de chaux, avec formation de chlorates et même de chlorures de calcium. Le passage du courant de chlore est cependant indispensable, car le simple contact du gaz avec la chaux hydratée n'est pas suffisant, quel que soit le temps de contact : c'est ainsi que j'ai pu laisser plus de quatre jours un tube en U avec de la chaux hydratée et du chlore sec, et n'observer aucune réaction appréciable ; si l'on soumet le même produit au passage du chlore, la réaction se déclanche, rapidement marquée par l'élévation de température. Mais il ne faut pas non plus envoyer un courant de chlore trop rapide, car la température est alors excessive et décompose le produit. Dans la rapidité du courant de chlore, réside un des succès de l'expérience, et il faut pouvoir le régler, de façon à favoriser la formation du chlorure de chaux. D'une façon générale, la température optima est entre 20° C. et 40° C.

Il est cependant à noter, qu'une fois la réaction commencée, ce dont on se rend compte par l'élévation de température, si l'on laisse le chlore en contact avec la chaux, il est rapidement absorbé. Or, plus l'hydratation est forte, plus la réaction se produit rapidement, si bien que l'on ne

peut laisser en contact du chlore et de la chaux que dans les très petites hydratations, et avant que le courant de chlore ait déclanché la réaction, ou bien lorsque la réaction est tout à fait terminée.

Cette autre expérience met en évidence l'importance de l'eau dans la réaction : nous opérons sur de la chaux ayant déjà réagi au passage du chlore, et que nous avons laissé dans le tube en U en contact avec le gaz. Aucun phénomène ne se manifeste, quel que soit le temps de contact, mais si nous laissons tomber une goutte d'eau dans le produit, immédiatement le gaz est absorbé, avec élévation de température.

De ces expériences, nous pourrions déduire le rôle de l'eau dans la chloruration de la chaux hydratée ; ce rôle n'est cependant pas en accord parfait avec celui que nous laissait voir l'hypothèse faite ; en effet, nous avons prévu que l'eau agissait comme catalyseur, et que, chassée par le chlore, elle hydraterait à son tour une nouvelle quantité de chaux, si bien que, partant d'une chaux peu hydratée, elle serait graduellement hydratée, puis chlorurée ; l'opération complètement terminée, l'eau serait chassée et nous obtiendrions CaOCl^2 pur.

Or, les expériences nous montrent qu'il y a bien de l'eau chassée, nous la voyons se condenser sur les parois du tube en U, lors du passage du chlore. Dans le tube à chlorure de calcium, il y a bien aussi augmentation de poids, indiquant l'absorption d'eau. D'autre part, le tube en U contenant la chaux a augmenté de poids, indiquant l'absorption du chlore. Mais si nous examinons le tableau ci-contre, nous voyons que l'augmentation de poids du tube à chlorure de calcium n'est pas en accord avec l'augmentation de poids du tube à chaux. La quantité d'eau

chassée n'est pas en relation avec le chlore absorbé, et cette quantité est inférieure. C'est donc que de l'eau est restée dans le tube à chaux, soit parce qu'elle s'est adhé-
rée aux parois du tube, soit parce qu'elle demeure dans le produit même.

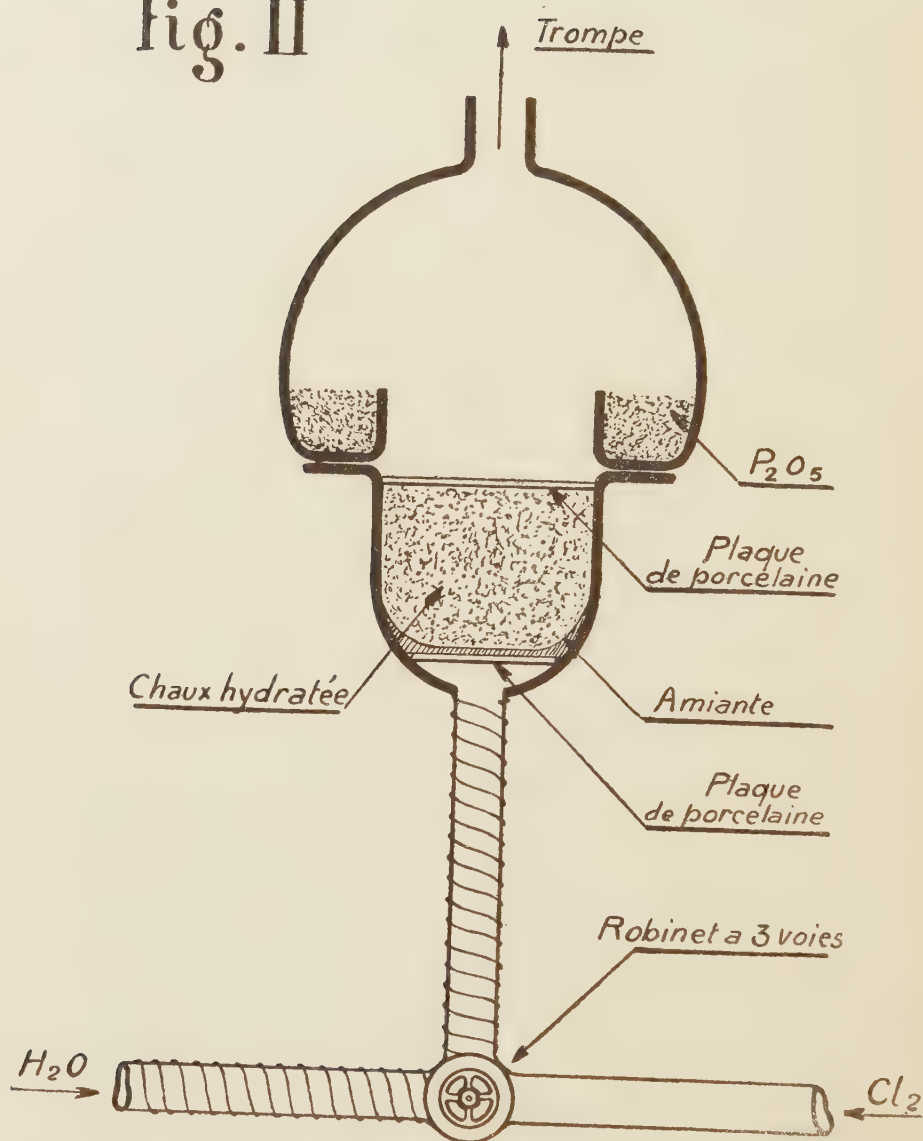
Les résultats de ces expériences sont trop différents pour s'en faire une idée juste. De l'eau a été chassée, mais les proportions varient de 26 % à 87 %, quoique nous ayons opéré dans des conditions identiques, à savoir : passage rapide du courant de chlore produit par l'acide chlorhydrique sur le permanganate.

Pour éviter, d'une part, la préparation du chlore, à qui l'on peut objecter des impuretés, et même des traces d'acide chlorhydrique, d'autre part, la condensation de l'eau dans les tubes en U, nous avons changé d'appareil et recommencé une nouvelle série d'expériences.

Nous utiliserons maintenant une bombe à chlore envoyée par les Usines Progil. L'appareil employé (fig. 2) se compose de deux pièces principales : un récipient en verre de 5 cm de profondeur, la partie inférieure s'emboîtant par un rodage à un tube d'arrivée des gaz ; la partie supérieure se termine par un bord sur lequel s'accolent les bords correspondants d'un couvercle en forme de cloche avec un sillon à l'intérieur où l'on place de l'anhydride phosphorique. La partie supérieure se termine par un tube donnant sortie aux gaz et communiquant à une trompe d'eau. Les plateaux des deux parties étant rodés, leur union est parfaite.

Dans le fond du récipient, se trouve une plaquette de porcelaine percée. Mais comme la chaux utilisée est très finement pulvérisée, nous avons recouvert la plaque de porcelaine d'une légère couche d'amiante. Un robinet à trois voies donne accès soit à la vapeur d'eau, soit au

fig. II



chlore. Les tubes conduisant la vapeur d'eau sont entourée d'un fil qui en s'échauffant empêche la condensation de l'eau.

On sèche d'abord à l'étuve le récipient avec l'amiante, puis on y place une quantité de chaux connue (5 grammes). On recouvre la chaux d'une plaquette de porcelaine, pour empêcher la perte des particules pouvant être entraînées par les courants gazeux. On ouvre le robinet donnant accès à la vapeur d'eau, et on établit un courant d'air lent avec la trompe à eau. L'air, avant de passer dans l'eau distillée, est dépouillé du gaz carbonique dans un flacon laveur à soude. L'augmentation en poids de la chaux nous donnera la quantité d'eau absorbée.

Cette opération varie d'une demi-heure à deux heures pour les hydratations allant de 4 % à 10 %.

L'hydratation étant connue, on fait passer le chlore. Après quelques secondes de contact, on observe une élévation de température et en même temps un départ d'eau ; celle-ci est absorbée par l'anhydride phosphorique placé au-dessus.

La réaction initiale est très rapide ; nous laissons passer le courant de chlore pendant une heure ; dans l'intervalle nous faisons des pesées, jusqu'à poids constant.

Lorsque la chloruration est terminée, on chasse le chlore restant par un courant d'air passant d'abord sur de la soude pour le dépouiller du gaz carbonique, puis sur de l'acide sulfurique concentré pour le sécher. On note l'augmentation de poids et on dose le chlore par une solution décimormale d'hyposulfite de sodium. La différence entre ces deux quantités nous donnera l'eau chassée.

L'appareil a de nombreux avantages sur l'antérieur ; la chaux n'est pas changée de récipient pour l'hydratation et la chloruration, ce qui nous permet de garder la même

quantité. L'anhydride phosphorique placé au-dessus absorbe rapidement l'eau ; d'autre part, celle-ci ne peut se condenser sur les parois, la chaux allant jusqu'aux bords.

Cependant les résultats obtenus se rapprochent beaucoup des précédents, à savoir : il y a bien départ d'eau, mais la quantité est très petite en comparaison du chlore fixé ; or, d'après la réaction :



toute l'eau doit être chassée par le chlore.

Nous avons alors pensé que l'eau restant dans le produit pouvait être retenue mécaniquement, par les plaques de porcelaine et surtout par l'amiante.

D'autre part, nous avons observé que le dosage par $\text{S}^2\text{O}^3\text{Na}^2$ N/10 ne donne pas des résultats précis, car ils varient suivant le temps qu'on laisse en contact le produit chloruré avec l'eau. Il semble qu'il y ait une hydrolise du chlorure de chaux dans l'eau. Ce qui explique que dans la plupart des résultats, le chlore dosé est inférieur à celui obtenu par la différence de poids.

L'eau chassée est capable d'hydrater une nouvelle quantité de chaux, qui à son tour peut être chlorurée. Nous avons employé l'appareil suivant :

Deux tubes de verre communiquant par un tube capillaire. Dans le premier tube, nous avons placé la chaux d'une hydratation connue, dans le second de la chaux fraîchement calcinée. La réaction terminée, on fait passer un courant d'azote et on pèse. Les deux tubes ont augmenté de poids. Or, le deuxième tube contenant de la chaux anhydre n'aurait pas dû être attaqué par le chlore. C'est donc que cette chaux s'est hydratée, grâce à l'eau chassée par le chlore du premier tube. Il est vrai que la

chloruration est très faible et n'est pas en rapport avec l'eau chassée. Il semble bien que toute l'eau chassée n'ait pas été utilisée par la chaux anhydre, mais seulement une partie, et que le reste elle l'ait à son tour perdu.

Afin de corriger les inconvénients des expériences précédentes, nous avons placé une quantité connue de chaux dans une nacelle en porcelaine, laquelle, placée dans la cloche à vide en atmosphère humide, est hydratée. Nous la passons alors dans un tube en verre (fig. 3) en plaçant de chaque côté des nacelles contenant du P^2O^5 .

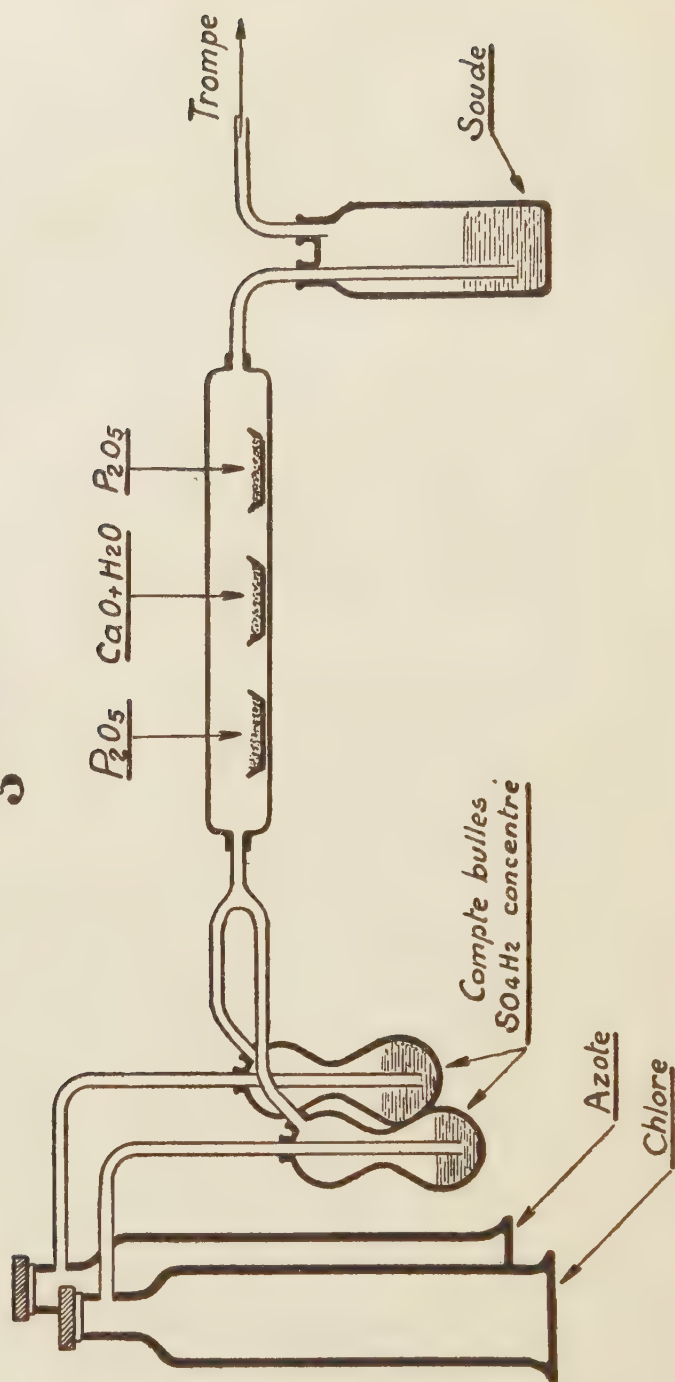
Afin d'éviter l'élévation de température, nous envoyons le chlore dilué avec de l'azote. Un compte-bulles à SO^4H^2 à la sortie de chaque bombe permet de régler à volonté le débit gazeux.

L'opération terminée, nous faisons passer un courant d'azote seul, afin de chasser le chlore non absorbé, puis on note l'augmentation de poids de la nacelle contenant la chaux. Comme le dosage antérieur n'était pas satisfaisant, nous avons adopté la méthode suivante :

On place la nacelle avec la chaux dans un four et l'on chauffe à 300° pendant deux heures, afin de calciner le produit et transformer le chlorure de chaux en chlorure de calcium. On pèse après calcination pour vérifier la quantité d'oxygène chassé et on dissout le produit dans l'eau et de l'acide nitrique. Dans cette solution on prend des échantillons et l'on dose les chlorures par le nitrate d'argent. De là, nous déduisons la quantité de chlore fixée. On fait la différence avec l'augmentation de poids lors du passage du chlore ; cette différence nous donnera l'eau chassée.

Nous avons ici l'avantage d'employer un courant de chlore dont nous pouvons régler la concentration en le mélangeant plus ou moins à l'azote.

fig. III



Plus le courant de chlore est dilué, plus il faut de temps pour opérer la chloruration, et plus aussi on évite l'élévation de température. Cependant, celle-ci est impossible à éviter complètement, et nous remarquons encore ici, lorsque l'élévation est importante, la condensation des gouttelettes d'eau sur les parois du tube, l'anhydride phosphorique placé dans les nacelles en absorbe aussi.

Malgré le courant d'azote que nous envoyons à la fin de l'opération, il reste du chlore adsorbé, qui ne se combine pas à la chaux, et que nous chassons lors de la calcination. Pour éviter cette erreur, nous calcinons dans un tube en verre, dont l'une des extrémités plonge dans une solution acide d'iodure de potassium. Par l'autre extrémité, nous faisons passer lentement un courant d'azote qui entraîne les gaz. La quantité d'iode mise en liberté est très faible et varie entre 0,007 et 0,010.

Nous avons pensé que le chlore pouvait former de l'acide chlorhydrique avec l'eau et qu'il se formerait des chlorures. Ceci expliquerait alors pourquoi la grande quantité de chlore absorbé et la petite quantité d'eau chassée.

Nous avons alors recouvert l'appareil d'un papier noir afin d'éviter l'action de la lumière. Après avoir pesé 3 grammes de CaO fraîchement calciné, on les a mis à hydrater jusqu'à absorption de 0,55 milligrammes d'eau. Puis, on les soumit à l'action du chlore, jusqu'à ce que l'augmentation de poids fut fixée. Le chlore passe dilué et lentement. Le produit absorbe ainsi 1 gr. 135 de chlore. On le soumet ensuite au vide, afin de chasser tout le chlore non absorbé et on pèse. C'est ainsi que l'on a 4,668 de produit. On le passe dans un mortier bien sec et on en fait un mélange homogène que l'on divise en deux parties.

Dans la première partie nous transformons tout le pro-

duit en chlorures, en faisant passer un courant d'anhydride sulfureux, et en chauffant. On filtre le sulfate de calcium précipité. On acidule fortement la solution avec de l'acide nitrique et l'on précipite les chlorures par le nitrate d'argent. On dose et l'on déduit la quantité de chlore.

Dans la deuxième partie, nous avons dosé le pouvoir oxydant. Ce qui reste dans le mortier est saupoudré d'iode de potassium, dissout par de l'acide chlorhydrique et dilué à 250 cmc.

De là, on prend des échantillons que l'on dose par l'hyposulfite de sodium.

Or, la différence en chlore que nous avons trouvée entre les deux méthodes de dosage est à peine de 0,010 mmgr., attribuable aux erreurs de l'expérience. Nous pouvons donc affirmer qu'il ne se produit pas de chlorures et que le chlore est bien absorbé pour former du chlorure de chaux.

Les résultats de ces expériences ont été groupés dans les tableaux ci-contre :

RESUME DES RESULTATS EXPERIMENTAUX OBTENUS

Nous avons groupé les résultats obtenus dans nos expériences dans les tableaux n° 1 et n° 2.

Nous avons tracé la courbe n° 1 représentant le pourcentage d'eau remplacée par le chlore dans les expériences de chloruration ; la courbe n° 2 représentant la proportion d'eau remplacée par le chlore, lorsque 1 % de l'eau d'hydratation est éliminée de la chaux. La tableau n° 1 donne tous ces chiffres.

Abcisses. — Proportion d'oxyde de calcium hydraté : nous admettons que la proportion de CaO est de 100 % quand 56 gr. d'oxyde anhydre ont fixé 18 gr. d'eau pour former CaOH^2 .

Ordonnées. — Première échelle : pourcentage d'eau remplacée par le chlore ; deuxième échelle (0 à 9) : coefficient de remplacement. Les chiffres arabes correspondent à la valeur du coefficient. Les chiffres romains au numéro de l'expérience.

A côté de ces chiffres et pour discuter à fond de ces expériences, il faut joindre les observations faites au cours des expériences :

a) Le passage de Cl^2 pur provoque une forte élévation de température et une chloruration plus faible, plus forte perte en eau dans la chloruration : exp. 5, 6, 9 (deuxième série).

b) Le passage de Cl^2 dilué provoque un taux plus élevé de chloruration, sans élévation de température, moins d'eau perdue.

c) Pour de très fortes hydratations, forte élévation de température, forte évaporation.

d) Le chlorure de chaux se combine aisément à l'eau (réaction exothermique) pour former $\text{CaOCl}^2\text{H}^2\text{O}$; l'eau fixée sur CaOCl^2 et celle qui est évaporée, ne peuvent plus servir à l'hydratation de CaO .

e) Dans aucun cas, nous n'avons constaté un remplacement complet d'eau d'hydratation par le chlore, mais pour les hydratations supérieures à 50 %, ce remplacement est d'autant plus poussé que l'hydratation de la chaux est plus complète.

f) Pour les hydratations plus petites que 50 %, le taux de remplacement de l'eau par le Cl^2 est très variable, et nous en expliquerons les causes ci-dessous.

N° sans série	N° dans la série	Poids de CaO utilisé	Eau d'hydratation	Proportion de CaO hydratée	Cl ² fixé eau chassée de la nacelle	Cl ² obtenu par dosage	Eau remplacée par le chlore	% d'eau remplacée par le chlore	Coefficient de remplacement	Méthode
1	1	4 g.	0.432	1 g. 286 33.6 % pour 4 g. CaO	0.948	0.968	$\frac{0.968}{71} \times 18 = 0.245$	$\frac{0.245}{0.432} = 56.71$ %	1,65	Cl ² dilué avec N, passage lent, pas d'échauff.
2	2	3 g.	0.440	0.965 45.6 % pour 3 g. CaO	0.998	1.025	0.2598	59.4 %	1,28	
3	3	4 g.	0.166	12.9 %	0.476	0.496	0.1257	75.7 %	5,7	
4	4	4 g.	0.231	17.5 %	0.553	0.538	0.1364	59 %	3,22	
5	5	4 g.	0.420	32.6 %	0.631	0.640	0.1622	38.6 %	1,15	Cl ² pur et rapide élevat. de T.
6	6	4 g.	0.420	32.6 %	0.700	0.710	0.18	43 %	1,29	Cl ² lent dilué sans élev. de T.
7	7	4 g.	0.451	35 %	0.758	0.785	0.199	44.1 %	1,23	
8	8	4 g.	0.234	18.2 %	0.374	0.374	0.0948	40.5 %	2,20	Pas d'élév. de T.
9	9	4 g.	0.546	42.5 %	0.941	0.987	0.2502	45.8 %	1,06	Cl ² lent et dilué élevat. de T.
10	10	4 g.	0.604	46.8 %	1.250	1.260	0.3194	52.8 %	1,10	Cl ² pur et rapide fort échauff.
11	11	4 g.	0.087	6.76 %	0.135	0.143	0.03625	41.6 %	6,10	
12	12	4 g.	0.068	5.28 %	0.136	0.126	0.033	45.6 %	8,60	

Le dosage du Chlore a été réalisé après calcination à l'état AgCl. Il ne doit pas présenter une erreur absolue de plus de 0.005, c'est-à-dire une erreur relative de plus de 1/100 (max.).

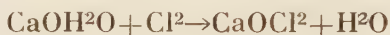
série	la série	utilisé	de hydration	hydratée	de la macelle	par dosage	par le chlore	remplacement
13	1	4.974	0.139	8.68 %	0.222	0.232	$\frac{0.0587}{0.139} = 32.2$	3,6
14	2	4.951	0.218	13.65 %	0.355	0.375	$\frac{0.0948}{0.218} = 43.4$	3,15
15	3	4.983	0.237	14.75 %	0.393	0.416	$\frac{0.1052}{0.237} = 46.6$	3,10
16	4	4.988	0.357	22.2 %	0.479	0.509	$\frac{0.1290}{0.357} = 31.6$	1,4
17	5	4.977	0.575	35.9 %	0.545	0.593	$\frac{0.151}{0.575} = 26.3$	0,72
18	6	4.988	0.585	36.5 %	0.675	0.714	$\frac{0.181}{0.585} = 30.9$	0,85
19	7	4.977	0.617	38.5 %	1.147	1.177	$\frac{0.297}{0.617} = 48.1$	1,22
20	8	4.986	0.709	44.2 %	1.510	1.551	$\frac{0.393}{0.709} = 55.4$	1,22
21	9	4.989	0.980	61 %	3.093	3.133	$\frac{0.793}{0.980} = 80.9$	1,3
22	10	4.996	1.296	80.8 %	3.233	3.333	$\frac{0.844}{1.296} = 77.1$	0,93
23	11	4.979	1.342	83.8 %	3.438	3.551	$\frac{0.900}{1.342} = 67$	0,90
24	12	4.977	1.365	85.1 %	3.447	3.577	$\frac{0.954}{1.365} = 69.8$	0,80

Dosage du Cl² par mesure directe : on a pesé poids de CaO ; poids d'eau fixé ; poids de Cl² fixé — eau partie ; poids d'eau expulsé.

EXAMEN ET CRITIQUE DE CES RESULTATS

Point de vue thermodynamique.

Nous avons admis que le rôle de l'eau dans la formation de CaOCl^2 par l'action du chlore sur la chaux hydratée était expliquée par l'équation :



Selon les vues exposées par le M. le professeur Lémarchands (1), il s'agit de l'action d'un complexogène (Cl^2) sur un complexe (CaOH^2O), suivie de la réaction d'un complexogène (H^2O) sur un complexipare (CaOCl^2). La première réaction met en jeu une quantité de chaleur égale à 46 kJ. 2 ; la deuxième 8 kJ. 2. Elle facilite l'accomplissement de la première réaction, c'est donc au total une réaction exothermique, 12.750 c., qui doit s'effectuer théoriquement. C'est donc être logique qu'admettre son accomplissement.

Que nous dit l'expérience à ce sujet :

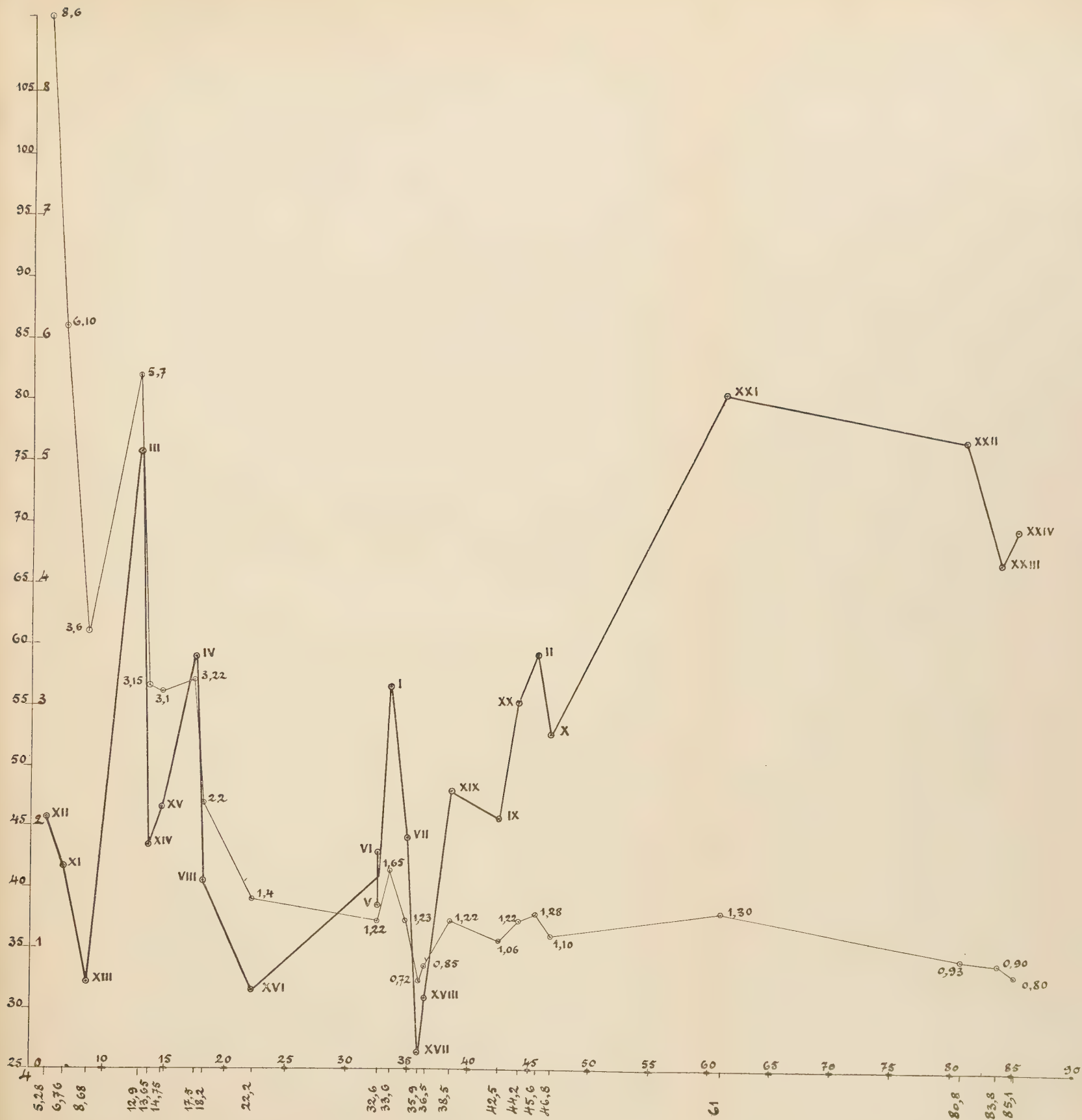
Déplacement de l'eau de l'oxyde de calcium hydraté par le chlore. — La proportion d'eau chassée par le chlore de sa combinaison avec CaO :

a) Ne semble pas dépendre du taux d'hydratation de l'oxyde lorsque ce taux reste inférieur à 45 %.

b) Augmente lorsque ce taux d'hydratation dépasse 45 %.

Ce fait semble assez anormal et n'apparaît guère admissible, aussi une analyse plus approfondie est nécessaire

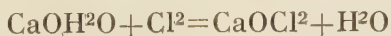
(1) « Chimie minérale raisonnée », Edition 1936, Centre de Documentation Universitaire, 5, Place de la Sorbonne, Paris (V*).



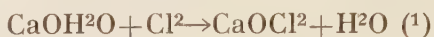
pour l'expliquer. Nous avons considéré la proportion d'eau chassée par le chlore en fonction du taux d'hydratation de la chaux : elle a varié de 5,28 à 85,1 %. Si nous divisons la proportion d'eau déplacée par le chlore par le taux d'hydratation, nous trouverons la proportion d'eau déplacée lorsque ce taux varie de 1 % ; or, nous observons que ce quotient varie de 8 pour les faibles hydratations à 1 pour les très fortes hydratations, c'est-à-dire très rapidement en fonction du taux d'hydratation de l'oxyde de calcium ; la courbe est d'ailleurs hyperbolique. Il y a là un renseignement du plus haut intérêt, qui permet de se rendre compte du mécanisme du déplacement de l'eau par le chlore.

L'expérience prouve (voir exp. 21, 22, 23, 24) que le déplacement de l'eau par le chlore dans le cas de très fortes hydratations est très élevé et s'approche de l'unité : la pratique industrielle montre que pour obtenir un remplacement total de l'eau par le chlore, il faut un taux d'hydratation de CaO supérieur à 100 %. Or, nous trouvons que pour ces très fortes hydratations, la proportion d'eau déplacée pour une variation de 1 % du taux d'hydratation est minimum, maximum au contraire, lorsque les taux d'hydratation sont faibles. Il n'y a qu'une explication possible, c'est que, dans ce dernier cas, l'eau libérée par l'action du chlore se fixe sur CaO et permet un nouveau déplacement de cette eau par le chlore. Ce fait peut se reproduire plusieurs fois. Or, cette manière d'interpréter les chiffres est évidemment en accord avec l'expérience et les conséquences qui en découlent.

En effet, supposons que le chlore attaque un oxyde très faiblement hydraté. La réaction :



joue et de l'eau est libérée, cette eau se trouve au contact d'une très forte proportion d'oxyde de calcium anhydre qui s'hydrate et peut subir à nouveau l'action du chlore. Il est évident que si le taux d'hydratation de l'oxyde est élevé, cette hydratation est beaucoup moins certaine, car la proportion d'oxyde anhydre à hydrater est beaucoup plus faible. Ainsi se trouve expérimentalement établi le fait que non seulement la réaction :



joue même lorsque le taux d'hydratation de CaO est minime, mais que dans ce cas même, l'eau agit comme catalyseur de cette réaction.

Cette démonstration étant établie, certaines conséquences en découlent : sont-elles en accord avec les autres faits observés ?

1° Le passage de Cl^2 provoque une forte élévation de température et une chloruration plus faible, une plus forte quantité d'eau est chassée.

Les expériences 5, 6 et 9, de la deuxième série, nous le prouvent. En effet, dans les expériences 5 et 6, le taux d'hydratation était le même (32,6 %) ; l'expérience 5 a été faite avec du chlore pur, l'expérience 6 avec du chlore dilué : nous avons observé une élévation de température dans l'expérience 5, pas d'effet thermique sensible dans l'expérience 6 : il en a été de même dans l'expérience 9, où le taux d'hydratation atteignait 42,5 %.

Il est facile d'expliquer les résultats notés : lorsque le chlore est pur, la réaction (1) sur la chaux est plus énergique, et au point où elle s'effectue le dégagement de chaleur produit élève la température : CaOCl^2 formé absorbe alors instantanément l'eau qui est mise en liberté.

D'autre part, la tension de la vapeur d'eau étant plus

élevée, si l'hydratation de la chaux n'est pas supérieure à 35 %, l'eau chassée peut se fixer sur CaO pour être à nouveau déplacée par le chlore, car la vitesse d'absorption croît avec la température. Si au contraire, le chlore est dilué, l'action moins massive laisse dissiper la moindre chaleur produite dans le gaz dilué, l'élévation de température moindre n'accélère pas l'absorption de l'eau par le chlorure de chaux formé et l'eau non absorbée peut se fixer sur l'oxyde CaO pour réagir à nouveau.

La chloruration sera donc plus poussée dans ce cas. L'expérience 5 montre un taux de déplacement de 38,5 % de l'eau d'hydratation par le chlore. L'expérience 6 accuse 43 % et l'expérience 9 45,8 %.

Dès qu'on franchit le taux de 45 % d'hydratation, le phénomène décrit s'atténue, la quantité d'eau déplacée augmente proportionnellement au taux d'hydratation de l'oxyde. La réaction (1) se fait plus massivement.

On observe aussi dans l'action du chlore concentré, une vaporisation plus intense de l'eau déplacée qui vient se déposer sur les parois froides du tube. Cela se comprend aisément, puisque la tension de la vapeur d'eau s'élève très rapidement avec la température. Ce phénomène diminue donc la concentration de l'eau au voisinage de l'oxyde de calcium et rend l'absorption de l'eau par cet oxyde très aléatoire.

2° Les fortes hydratations de l'oxyde déterminent de fortes élévations de température et une forte évaporation.

Le chlore même dilué trouve une masse de chaux hydratée importante ; l'action du métalloïde est rapide ; la chaleur dégagée n'a pas le temps de se répartir dans le gaz : elle aide au contraire au chlorure de chaux formé à absorber l'eau déplacée pour former l'hydrate $\text{CaOCl}_2\text{H}_2\text{O}$.

Il en résulte qu'un excès d'eau favorise l'absorption du chlore par la chaux hydratée, et cela nous explique fort bien que la pratique industrielle soit parvenue expérimentalement au choix d'une chaux hydratée à plus de 100 %.

CHAPITRE IV

ACTION DU CHLORE SUR LE CARBONATE DE CHAUX

Causes de cette étude.

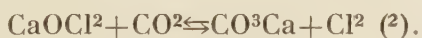
L'expérience montre que l'anhydride carbonique déplace complètement le chlore du chlorure de chaux. Ce fut là un argument donné en faveur de la constitution de ce sel spécial : CaOCl^2 . On admettait que s'il avait eu pour constitution le mélange $\text{CaClO}^2\text{CaCl}^2$, le déplacement du chlore n'aurait pu avoir lieu. L'anhydride carbonique aurait seulement pu chasser Cl^2O de l'hypochlorite. C'est là un argument extrêmement solide à notre avis, car, en l'absence d'eau, CaCl^2 est inattaquable par CO^2 .

D'autre part, nous avons fait un parallèle entre l'action de Cl^2 sur CaOH^2O et celle de Cl^2 sur CaOCO^2 , et pensé que si les deux réactions étaient mises en évidence, cette démonstration expérimentale viendrait renforcer notre conception théorique de l'action des complexogènes sur les complexes :



Complexogène complexe complexogène complexe

On peut penser que cette réaction est réversible et s'effectue dans le sens de droite à gauche :



Nous avons donc entrepris les expériences de déplacement de CO_2 par le chlore, dans le carbonate de calcium. Auparavant, nous avons discuté les possibilités thermodynamiques de cette transformation.

Etude thermodynamique de la réaction précédente.

La loi des phases, sous la forme que lui a donnée H. Le Chatelier, s'applique ainsi :

$$V + v = m - q + p - r$$

$V \rightarrow$ variance finale

$v \rightarrow$ conditions initiales

$m \rightarrow$ constituants réels

$q \rightarrow$ nombre de réactions réversibles

$p \rightarrow$ tenseurs physiques de l'équilibre

$r \rightarrow$ nombre de phases

d'où :

$$m=4 \quad q=1 \quad p=2, \quad r=3 \quad \text{d'où} \quad V+v=2.$$

Le système est bivariant. Si on fixe deux conditions initiales : température et pression, le système est invariant, c'est-à-dire qu'il est en équilibre. Sous la pression p , à la température t , l'équilibre s'établira, les proportions de Cl_2 et de CO_2 dans la phase gazeuse seront bien déterminées. Il suffira donc expérimentalement d'examiner le gaz en équilibre avec le solide pour connaître les proportions des corps en présence.

Loi d'action de masse.

Si l'équilibre s'établit, à température constante, nous devons vérifier la valeur de la constante K d'équilibre :

$$K = \frac{p \text{ CO}_2}{p \text{ Cl}_2}$$

Si p est la pression totale, nous aurons :

$$p = p \text{ CO}_2 + p \text{ Cl}_2.$$

Si x est la proportion de CO_2 (en volume), celle de Cl_2 sera $1-X$.

Nous avons de plus :

$$p \text{ CO}^2 = px \quad p \text{ Cl}^2 = p(I-x).$$

K prend alors la valeur $K = \frac{x}{I-x}$

Ce qui signifie qu'à *température constante* les proportions de CO^2 et de Cl^2 sont *indépendantes* de la pression totale.

Loi du déplacement de l'équilibre.

En faisant varier la température de réaction dans des limites assez faibles, nous pourrons appliquer la formule des isochores de Vant' Hoff (en opérant à volume constant nos expériences d'équilibre) et l'intégrer :

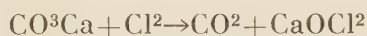
$$\frac{d \log K}{dT} = - \frac{Q}{RT^2} \quad \text{d'où} \quad \log \frac{K_1}{K_2} = - \frac{Q}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

Q étant la chaleur de réaction supposée sensiblement constante entre les températures T_1 et T_2 ; K_1 et K_2 étant les constantes correspondantes.

Ainsi nous pourrions calculer la valeur de Q et vérifier les données thermochimiques connues à ce sujet.

Données thermochimiques.

D'après les I. C. T. (t. V.), la tonalité thermique de notre réaction ⁽²⁾ :



est de — 66 Kj.

C'est donc une réaction fortement endothermique : une élévation de température déterminera donc un déplacement de l'équilibre de gauche à droite et nous n'aurons des chances de l'observer que si la température acquiert une certaine valeur.

C'est donc d'après les conclusions de l'étude ci-dessus que nous avons dressé le plan et les conditions de nos expériences.

1° *Préparation du carbonate de calcium.*

Afin d'obtenir un carbonate de calcium parfaitement pur, et aussi fin que possible, j'ai dissout du marbre dans de l'acide chlorhydrique. La solution de chlorure ainsi formée est filtrée, puis diluée avec de l'eau distillée. On ajoute ensuite une solution de carbonate d'ammonium avec un léger excès d'ammoniaque pour empêcher la formation de bicarbonates. On obtient alors un abondant précipité de carbonate de calcium, que l'on filtre et lave jusqu'à élimination complète de chlorure et d'ammoniaque. Enfin on le met à sécher pendant plusieurs heures dans l'étuve à vide.

Le carbonate de calcium précipité ainsi obtenu se présente sous forme d'une poudre blanche légère, très finement pulvérisée, ce qui permettra un contact parfait du produit avec le chlore.

2° *Le chlore.*

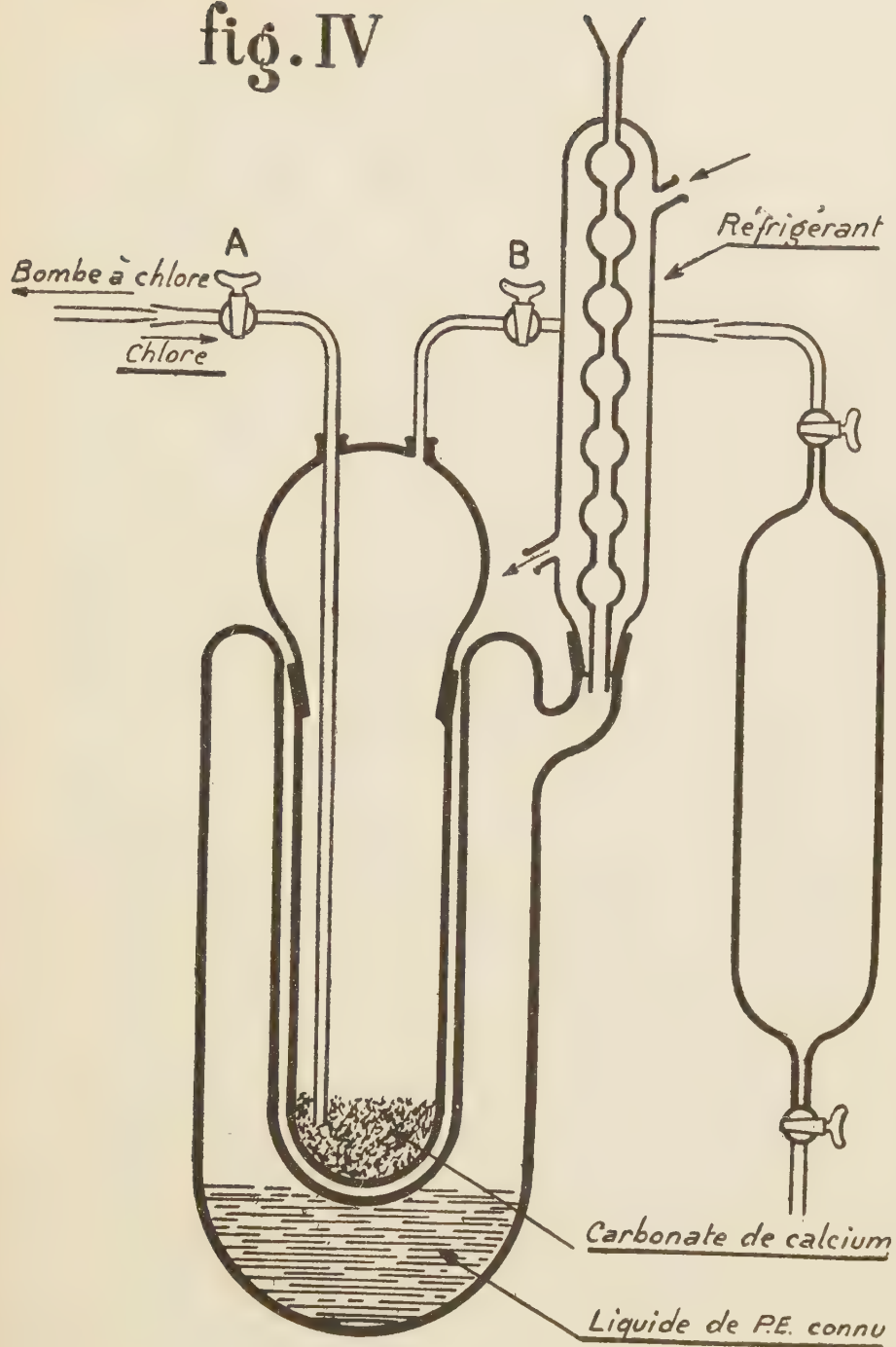
Le chlore employé nous est fourni par une bombe à chlore envoyée par les Usines Progil.

3° *L'appareil.*

Le dispositif devait me permettre d'opérer sous volume constant, la pression des gaz devait être mesurable et réglable. Un dispositif thermostatique devait maintenir constante la température, mais les expériences devaient être possibles à diverses températures. Nous avons donc employé le dispositif de la jaquette thermostatique.

L'appareil tout entier est en verre (fig. 4), il n'existe aucun joint de caoutchouc, celui-ci pouvant être attaqué par le chlore. Les différentes pièces sont unies par des rodages en verre. L'appareil est composé d'une jaquette

fig. IV



thermostatique de 0 m. 20 de profondeur et de 0 m. 05 de diamètre. A l'une de ses extrémités s'adapte par un rodage le réfrigérant. Dans la jaquette on place un tube cylindrique en verre ajustant parfaitement contre les parois. Ce tube est fermé à l'une de ses extrémités ; l'autre extrémité se termine par un rodage sur lequel s'emboîte le col d'un bouchon en verre. Deux tubes minces partent de ce bouchon. L'un d'eux va jusqu'au fond du tube ; par l'autre extrémité on peut le mettre en communication avec la bombe à chlore. Un robinet placé derrière le rodage permet de débrancher l'appareil de la bombe sans perte de gaz. L'autre tube communique à une pipette en verre de 150 cmc. de volume. Il est aussi pourvu d'un robinet permettant de faire passer à volonté le gaz dans la pipette, pour en faire l'analyse. Celle-ci est pourvue à chacune de ses extrémités d'un robinet. On peut alors, après avoir fait passer le gaz dans la pipette, débrancher celle-ci pour la suite des opérations.

Le fond de la jaquette baigne dans un bain-marie, au réglage automatique, ce qui nous permettra de faire des expériences dans les mêmes conditions pendant plus de 48 heures.

4° *Méthode d'analyse.*

Cette méthode est très simple, elle est basée sur l'insolubilité du carbonate de baryum dans l'eau de baryte. L'hypochlorite de baryum et le chlorure pouvant provenir de la dissociation du corps BaOCl_2 , sont solubles. Ils restent en solution. Pour séparer le carbonate de baryum, il suffit de filtrer et de laver. Au dosage de l'anhydride carbonique, on déduit le volume qu'il occuperait dans la pipette et, de là, celui du chlore, un volume de ce gaz disparaissant lorsqu'un volume égal de gaz carbonique se produit.

5° Fonctionnement de l'appareil. Description d'une expérience.

Dans la jaquette on place un liquide de point d'ébullition connu. C'est ainsi que tour à tour on mit du benzène, du toluène et de l'éther. Un poids connu de carbonate est placé dans le tube. Le bouchon étant adapté, on ouvre les deux robinets et l'on fait passer le courant de chlore. A ce moment, la pipette est débranchée, et les gaz qui sortent vont se dégager dans une solution de soude qui retient l'excès de chlore. Cette opération doit durer suffisamment de temps pour permettre à tout l'air du récipient d'être chassé et d'être remplacé par du chlore ; 4 à 5 minutes sont nécessaires, le chlore devant passer lentement. Un courant trop violent entraînant le carbonate de calcium très léger et bouchant les tubes de sortie. Le remplissage en chlore terminé, on ferme les deux robinets, on débranche l'appareil de la bombe et on le place dans la jaquette thermostatique.

On chauffe alors le liquide mis dans la jaquette, jusqu'à obtenir l'ébullition constante que l'on règle en chauffant plus ou moins l'eau du bain-marie. Dans ces conditions, on laisse l'opération se poursuivre le temps que l'on désire. Si le chlore attaque le carbonate comme nous le prévoyons, il se dégagera de l'anhydride carbonique qu'il s'agit de mettre en évidence.

L'opération terminée, on branche la pipette dont on ouvre les deux robinets et l'on fait le vide à 2 ou 3 mm. au moyen de la trompe à mercure. Ce vide obtenu, on ouvre le robinet donnant accès à la pipette. Les gaz se répartissent dans tout le volume qui leur est offert. L'équilibre de pression s'établit ainsi entre la pipette et le tube. On referme le robinet et débranche la pipette contenant

les gaz. Le volume de l'appareil de A à B est de 260 cmc., celui de la pipette de 150 cmc. entre les deux robinets.

On a eu soin de préparer une solution saturée d'eau de baryte. On en filtre un peu et l'on ouvre le robinet de la pipette dont l'extrémité plonge dans l'eau de baryte. Immédiatement la pipette se remplit et, s'il se trouve de l'anhydride carbonique, il se forme un précipité de carbonate de baryum. Le chlore ou ses dérivés restent en solution.

6° *Les expériences. Leurs résultats.*

C'est suivant cette technique que j'ai travaillé, en variant les liquides que je plaçais dans la jaquette afin d'obtenir des points différents de température fixe.

Nous avons d'abord opéré avec du benzène. A mesure que l'eau de baryte monte dans la pipette, il se forme un trouble et finalement un précipité. Pour savoir alors la quantité de CO_2 qui s'est dégagée, j'ai procédé de la façon suivante : j'ai chauffé un creuset de GOOCH, avec une légère couche d'amiante au fond ; après avoir laissé refroidir dans un dessiccateur à P_2O_5 , on le pesait.

Je filtrais ensuite le précipité de carbonate de baryum dans le creuset, me servant d'une fiole à vide, afin d'empêcher que l'eau de baryte se carbonate au contact de l'air ; je lavais le précipité à l'eau chaude, car la solution de baryte était très concentrée.

Le précipité ainsi lavé était chauffé dans le GOOCH, afin de sécher aussi l'amiante, puis il était mis à refroidir dans un dessiccateur à P_2O_5 . Je pesais de nouveau, et la différence de poids me donnait la quantité de carbonate de baryum précipité, d'où je pouvais déduire la quantité de CO_2 dégagé.

J'ai fait plusieurs opérations, en suivant cette méthode, et en employant successivement le benzène et l'éther. Je résume les résultats dans le tableau suivant :

BENZENE		ETHER	
Temps en heures	Précipité de CO_3Ca en milligr.	Temps en heures	Précipité de CO_3Ca en milligr.
2	5	5	17
2	23	6	10
4	7	6	28
5	23	16	26
6	22	16	31
8	22	18	33
20	21	20	30

En examinant ces résultats, nous pouvons constater d'abord, que dans tous les cas, nous avons obtenu un précipité de carbonate de baryum, ce qui semble déjà affirmer notre hypothèse. Le précipité correspond à 1 ou 2 cmc. d'anhydride carbonique. Cependant il n'y a pas de relation entre le temps de l'opération et la quantité de précipité. Ainsi en deux heures pour le benzène nous avons trouvé des résultats tout à fait différents, il en est de même pour l'éther en six heures.

Les erreurs ont dû provenir :

1° De ce que les erreurs relatives de pesées pouvaient être considérables, le poids de CO_3Ba étant très petit (3 à 4 mgr.) vis-à-vis du poids du creuset de GOOCH (7 gr. environ).

2° L'équilibre est d'autant plus long à s'établir que la température est plus basse.

3° Le graissage obligatoire des rodages a pu permettre la production de petites quantités d'HCl (par attaque des graisses par le Cl^2) mais suffisantes pour troubler des résultats très faibles.

Pour éviter ces erreurs, nous avons eu recours à une nouvelle méthode de dosage. Nous filtrons le précipité sur un papier filtre sans cendres.

Nous le mettons à sécher à l'étuve à 120°C . Pendant ce temps nous chauffons un creuset de quartz et le laissons refroidir dans un dessiccateur à anhydride phosphorique. Une fois refroidi, on le pèse. On enroule alors d'un fil de platine le papier filtre, qui contient le précipité desséché et on le brûle au-dessus du creuset de quartz, ayant soin de placer au-dessous une feuille de papier glacé noir, afin de recueillir les particules de carbonate de baryum que la flamme pourrait faire sauter. On chauffe le creuset, on le met à refroidir de nouveau dans le dessiccateur à P_2O_5 et on pèse après 20 minutes. Par différence de poids, nous obtiendrons la quantité de carbonate de baryum.

Voici les résultats obtenus :

BENZENE		ETHER	
Temps en heures	Précipité en milligr.	Temps en heures	Précipité en milligr.
1	20	6	25
5	24	16	28
17	20	16	43

Ici encore, nous obtenons un précipité de carbonate de baryum, mais les résultats ne sont pas encore en relation avec le temps, quoiqu'ils soient plus réguliers que dans les cas antérieurs. Nous avons fait aussi des expériences avec

le toluène, et les résultats, tout en restant très faibles, étaient aussi très inégaux.

Nous avons pensé que la très faible quantité de graisse qui servait au graissage des rodages pouvait être attaquée en fournissant l'acide chlorhydrique. En effet, nous avons observé après l'opération que la graisse semblait avoir été attaquée ; elle se desséchait dans les rodages. Nous avons fait plusieurs expériences pour déterminer les quantités d'acide chlorhydrique qui se formaient. Pour cela, après avoir graissé, nous avons fait passer le chlore dans le tube sans carbonate. L'analyse du gaz ne nous donna que des traces négligeables d'acide chlorhydrique.

Dans une seconde expérience, où nous avons augmenté la quantité de graisse, nous avons obtenu 50 mgr. de carbonate de calcium précipité. Cependant, les petites quantités de CO^3Ba obtenues ne peuvent pas être produites uniquement par l'action du chlore sur la graisse, puisque nous avons vu que dans les mêmes conditions, la quantité d'acide chlorhydrique formée était négligeable. C'est donc qu'il y a attaque du carbonate par le chlore, comme nous en faisons l'hypothèse. Voici, du reste, les résultats obtenus avec le benzène, l'éther et le toluène.

BENZENE		ETHER		TOLUENE	
Temps en h.	Précipité en mmg.	Temps en h.	Précipité en mmg.	Temps en h.	Précipité en mmg.
2	5	5	17	10	20
3	23	6	10	16	28
4	7	6	28	16	20
5	23	16	26	20	32
6	22	16	31	40	35
8	22	18	33	40	37
17	20	20	30		
5	24				
20	21				

Nous avons soin à chaque opération de changer le carbonate de calcium. En effet, le même carbonate après deux ou trois essais devenait plus difficilement attaquable, et seulement dans ce cas, nous n'avons pas obtenu de précipité de carbonate de baryum. Cela prouve l'existence du phénomène d'inertie.

Pour être plus sûr encore de nos résultats, nous avons cherché à éliminer les divers facteurs d'erreur reconnus. Nous avons utilisé des ampoules de 200 à 250 cmc. fermées à la lampe. On séchait à l'étude à 120° C., puis on y faisait passer un courant d'air froid. On y plaçait 20 gr. de carbonate de calcium et l'on fermait au chalumeau. Or, je remarquais qu'aux extrémités de l'ampoule où il y avait du carbonate, sous l'action de la chaleur, celui-ci devenait moins fin et se collait aux parois du tube. Cette même observation, je l'avais faite dans les premières expériences, dans le cas de la chaux hydratée dans les tubes en U. Il pouvait se faire qu'une élévation de température favorise la réaction.

Après avoir placé le carbonate, je faisais passer du chlore jusqu'à chasser tout l'air. Je fermais l'ampoule à la lampe et la mettais dans un bain de sable où je plaçais un thermomètre pour contrôler la température. J'observais qu'environ une demi-heure après la température étant de 300° C., la coloration verte disparaissait de l'ampoule. En plaçant alors l'extrémité recourbée dans un récipient contenant une solution d'eau de baryte, je cassais la pointe. J'observais qu'à mesure que les gaz passaient dans l'eau de baryte, il se formait un *abondant* précipité de carbonate de baryum.

On peut chauffer légèrement l'ampoule et chasser ainsi tout le gaz carbonique. Nous avons refait l'expérience et obtenu des résultats identiques.

Il pouvait se faire que dans le bain de sable, par suite d'une disposition irrégulière, il y eut des points où la température fut inégalement répartie, s'élevant suffisamment sur certains points pour décomposer le carbonate de calcium. Le dégagement de l'anhydride carbonique proviendrait alors, non de l'attaque du chlore sur le carbonate, mais d'une décomposition de ce dernier par la chaleur.

Afin de contrôler la température d'une façon plus certaine et d'en obtenir une répartition égale, nous sommes revenus à l'appareil antérieurement décrit, mais au lieu de placer dans la jaquette des liquides de faible point d'ébullition, nous en avons cherché au contraire, de point d'ébullition élevé.

Nous essayons d'abord avec le nitrobenzène dont le point d'ébullition est 210° C. Après des essais de deux heures, puis quatre heures, nous obtenons des précipités qui ne sont pas beaucoup plus abondants que ceux obtenus précédemment.

Des essais ont été effectués avec le mercure comme liquide thermostatique. Nous entourons la jaquette d'une corde d'amiante afin d'éviter des pertes de température par rayonnement, et aussi un refroidissement trop brusque, l'expérience terminée. Après quatre heures de réaction, tout le chlore a disparu. En opérant comme dans le cas antérieur, nous passons le gaz dans la pipette, où nous faisons entrer l'eau de baryte, et nous obtenons un abondant précipité de carbonate de baryum. Mais alors que dans les autres expériences, l'eau de baryte remplissait totalement la pipette, nous n'avons pas pu, dans le cas du mercure, arriver à un remplissage complet, sans qu'il s'agisse d'un vide défectueux.

La quantité de précipité est toutes les fois très abondante, de 300 à 350 mgr.

Le chlore disparu, nous devons le rechercher dans le produit. Suivant notre hypothèse, il a dû se former du chlorure de chaux. Pour mettre celui-ci en évidence, nous laissons tomber quelques grains du produit dans une solution acide d'iodure de potassium. S'il y a du chlorure de chaux, les grains doivent se colorer en rouge. Or, sauf dans un cas, aucune coloration ne s'est produite.

Le chlorure de chaux formé serait donc décomposé suivant la réaction :



et il y aurait mise en liberté d'oxygène. C'est bien ce que nous remarquons dans la pipette : si l'eau de baryte ne la remplit pas, malgré un vide poussé, c'est qu'il existe un gaz autre que le chlore et l'anhydride carbonique, ce gaz ne peut être que l'oxygène provenant de la décomposition du chlorure de chaux.

Pour nous assurer que cet oxygène ne peut provenir que de cette décomposition, nous faisons dans ce produit la recherche des chlorates. Deux ou trois grammes du produit sont agités avec de l'eau distillée, afin de dissoudre chlorures et chlorates s'il s'en trouve.

On filtre pour séparer le carbonate insoluble. Le liquide est dilué par l'acide nitrique, et avec le nitrate d'argent on précipite les chlorures. On chauffe la solution jusqu'à ébullition pour rassembler le précipité et on laisse refroidir dans le noir. La solution étant refroidie, on ajoute 1 à 2 gouttes de nitrate d'argent pour s'assurer qu'il ne reste plus de chlorures, et on filtre.

Le liquide est passé dans une capsule de porcelaine et évaporé, puis le résidu calciné. Ainsi s'il y a des chlorates, on les passe à chlorures. On reprend ce résidu par de l'eau distillée, on ajoute de l'acide nitrique et du nitrate

d'argent: aucun précipité n'est remarqué, ce qui démontre l'absence de chlorates. Ainsi donc, l'hypothèse que nous avons faite paraît confirmée. Le chlorure attaque bien le carbonate de calcium en formant du chlorure de chaux et avec dégagement d'anhydride carbonique. La réaction s'effectue dans les meilleures conditions, à la température d'ébullition du mercure; aux températures plus basses comme 210° C., température d'ébullition du nitrobenzène, elle ne s'effectue que dans une proportion négligeable. A plus forte raison, à des températures plus basses encore, comme le démontrent les expériences faites avec le toluène, le benzène et l'éther. Mais si la réaction s'effectue à plus de 350° C., cette haute température lui est dans un sens nuisible, puisqu'elle décompose le produit formé, et ce n'est plus du chlorure de chaux que nous retrouvons, mais du chlorure de calcium, avec un départ d'oxygène produit par des réactions secondaires. En effet, d'après les Critical Tables, la température de décomposition du carbonate précipité est de plus de 1.000° C. Or, nous n'arrivons qu'à 350° C., température d'ébullition du mercure. Enfin l'oxygène produit, ne peut provenir que de la décomposition du chlorure de chaux avec formation de chlorure de calcium.

CONCLUSIONS

La réaction très endothermique :



ne permet pas de la réaliser dans une proportion très appréciable (1 % environ) vers les basses températures 36° à 120° C., et même à 210° C. l'action est minime, bien

que nette. Elle ne commence à se produire qu'au-dessus de 300° C. Mais à cette température, CaOCl^2 se décompose en CaCl^2 et O^2 . Il est donc impossible d'étudier quantitativement la réaction d'équilibre que nous avons envisagée. Il n'en reste pas moins que nous avons établi qualitativement qu'à 350° C. la réaction du chlore sur CaO^3Ca est effective et avancée, et que le déplacement de CO^2 du carbonate par le chlore se produit bien.

Cette réaction vient donc confirmer la possibilité de déplacer par le chlore soit CO^2 , soit H^2O dans leur combinaison avec la chaux. Le classement de cette réaction est impossible, si l'on considère CaOH^2 comme une base et surtout CO^3Ca comme un sel. Il est naturel, si ces deux corps sont classés comme complexes et la molécule de chlore comme un complexogène. Cette action du Cl^2 sur CO^3Ca est donc parallèle à celle qu'il exerce sur CaOH^2O . Elle constitue un argument supplémentaire à ceux que nous avons donnés pour prouver le rôle de l'eau dans l'action du chlore sur l'oxyde de calcium, même très faiblement hydraté.

DEUXIÈME THESE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

RADICAUX LIBRES EN CHIMIE ORGANIQUE

Lu et accepté :

LES MEMBRES DU JURY,
LEMARCHANDS.
DŒUVRE.
AUMÉRAS.

Vu et approuvé :

LE DOYEN DE LA FACULTÉ
DES SCIENCES DE LYON,
DOUIN.

Vu et permis d'imprimer

LYON, le 13 Octobre 1939.

LE RECTEUR, PRÉSIDENT DU CONSEIL DE L'UNIVERSITÉ
A. LIRONDELLE.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	9
<i>Chapitre premier.</i> — Phénomènes d'inertie chimique ..	13
I. — Considérations thermochimiques	13
II. — Cause de l'inertie chimique	15
III. — Inertie chimique dans le cas de $\text{CaO} + \text{Cl}^2$	17
<i>Chapitre II.</i> — Etude de la constitution et formation du chlorure de chaux	21
I. — Théories	21
II. — Méthodes industrielles de préparation du chlo- rure de chaux	23
<i>Chapitre III.</i> — Etude de l'action et du rôle de l'eau dans la réaction de $\text{CaO} + \text{Cl}^2 \rightarrow \text{CaOCl}^2$	29
I. — Hydratation de la chaux	29
II. — Action du chlore sur la chaux partiellement hydratée	31
III. — Résultats	44
<i>Chapitre IV.</i> — Action du chlore sur le carbonate de chaux	53
Hypothèse	53
Expériences. — Résultats	60
CONCLUSIONS	67



BOSC FRÈRES, M. & L. RIOU

°° °° °° IMPRIMEURS-ÉDITEURS °° °° °°

°° 42, QUAI GAILLETON, 42 °°

°° °° °° °° LYON °° °° °° °°



